

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

ЦЫБИНА АННА ВАЛЕРЬЕВНА

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

1.6.21 Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Глушанкова Ирина Самуиловна

Пермь 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ОЦЕНКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД НА ГЕОСФЕРНЫЕ ОБОЛОЧКИ. АНАЛИЗ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД	13
1.1 Анализ условий образования осадков сточных вод на муниципальных сооружениях механо-биологической очистки хозяйственно-бытовых стоков	13
1.2 Химический состав и физико-химические свойства осадков сточных вод	16
1.3 Оценка воздействия осадков сточных вод на геосферные оболочки	17
1.4 Анализ способов утилизации осадков сточных вод. Оценка воздействия на геосферные оболочки при утилизации осадков сточных вод	21
1.4.1 Компостирование	21
1.4.2 Анаэробное сбраживание	24
1.4.3 Сжигание	25
1.4.4 Пиролиз	27
1.5 Разработка критериев, основанных на принципах экономики замкнутого цикла, для сравнительного анализа способов утилизации осадков сточных вод	28
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Методика отбора проб осадков сточных вод	34
2.2 Методика отбора проб газовых выбросов	34

2.3 Методики анализа физико-химических свойств и химического состава осадков сточных вод	35
2.4 Метод анализа элементного состава осадков сточных вод.....	36
2.5 Методика анализа токсикологических свойств осадков сточных вод	36
2.6 Методика термического анализа процессов деструкции осадков сточных вод при сжигании и пиролизе	36
2.7 Методика анализа токсикологических свойств золы сжигания осадков сточных вод и пиролизата.....	37
2.8 Методика исследования процессов дезодорации и обезвреживания осадков сточных вод при реагентной обработке	37
2.9 Методика исследования детоксикации осадков сточных вод при реагентной обработке.....	39
2.10 Методика определения класса опасности рекультивационного материала на основе обработанных осадков сточных вод.....	39
2.11 Методики определения бактериологической опасности рекультивационного материала на основе обработанных осадков сточных вод	39
2.12 Методика исследования детоксикации накопленных осадков сточных вод при обработке пиролизатом	40
2.13 Методики расчёта эмиссий парниковых газов.....	40
2.14 Статистическая обработка полученных результатов	41
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД РАЗНЫХ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ	42
3.1 Характеристика объекта исследования	42

3.2 Исследование процессов и продуктов термической деструкции осадков сточных вод	47
3.2.1 Термическая деструкция в атмосфере воздуха	48
3.2.2 Термическая деструкция в атмосфере инертного газа.....	56
3.2.3 Исследование свойств твёрдых продуктов сжигания и пиролиза осадков сточных вод	65
3.2.4 Расчёт материальных и энергетических балансов процессов сушки, пиролиза и сжигания осадков. Оценка энергоэффективности сжигания и пиролиза осадков сточных вод	67
3.2.5 Сравнительный анализ сжигания и пиролиза осадков сточных вод по критериям энергоэффективности, ресурсосбережения и экологической безопасности.....	74
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД РАЗНЫХ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ	77
4.1 Исследование процессов и продуктов реагентной обработки осадков сточных вод свежего выхода	77
4.1.1 Обоснование состава композиции реагентов для дезодорации, детоксикации и обезвреживания осадков	78
4.1.2 Исследование детоксикации осадков сточных вод.....	84
4.2 Обоснование использования пиролизата для детоксикации осадков сточных вод длительного срока хранения	86
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД РАЗНЫХ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ.....	93
5.1 Разработка технологической схемы утилизации осадков сточных вод разных сроков хранения. Расчёт материального баланса	93

5.2 Экономическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технических решений по утилизации свежих и накопленных осадков сточных вод	102
5.3 Комплексная оценка предотвращённого экологического ущерба для геосферных оболочек	103
5.3.1 Оценка воздействия на педосферу.....	103
5.3.2 Оценка воздействия на атмосферу.....	104
5.3.3 Оценка воздействия на биосферу	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
Литература.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Акт внедрения в производственный процесс.....	133

ВВЕДЕНИЕ

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 геоэкологической 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., Чертес К.Л., Шайхиев И.Г., Куликов Н.И., Yang W., Moško J., Zheng X., Alipour M., Wang B., Praspaliauskas M. и многие другие.

Соответствие темы паспорту специальности: 1.06.21 Геоэкология, п. 17.

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.

Объект исследования: осадки хозяйственно-бытовых сточных вод биологических очистных сооружений г. Перми разных сроков хранения:

- ОСВ свежего выхода механически обезвоженные,
- ОСВ из открытых иловых карт сроком хранения от 1 до 3 лет,
- ОСВ из илонакопителей сроком хранения от 10 до 15 лет.

Научная новизна работы:

- 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 предотвращенный экологический ущерб составит 0,932 млрд.руб./год; объем совокупных эмиссий парниковых газов от объектов накопления и обращения с ОСВ по сравнению с действующим сценарием составит в 2050 г. будет ниже на 741 т/год CO₂-экв. 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 утилизации шламообразных 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.).

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

ГЛАВА 1 ОЦЕНКА ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД НА ГЕОСФЕРНЫЕ ОБОЛОЧКИ. АНАЛИЗ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

1.1 Анализ условий образования осадков сточных вод на муниципальных сооружениях механо-биологической очистки хозяйственно-бытовых стоков

Согласно [1], *осадки сточных вод* представляют собой смесь минеральных и органических веществ, выделяемых из сточных вод в процессе их механической, биологической, физико-химической и реагентной очистки, в т.ч. в состав осадков входит избыточный активный ил, выведенный из технологического процесса биологической очистки. Осадки сточных вод — это суспензии, выделяемые из сточных вод в процессе их механической, биологической и физико-химической очистки [2].

Мировой объём образующихся сточных вод ежегодно составляет 359 млрд. м³, в среднем на душу населения приходится 49 м³ сточных вод в год. Очистке подвергается чуть более половины всех образующихся сточных вод, что составляет 188,1 млрд. м³/год [3]. ОСВ составляют 0,1 – 0,05 % от этого объёма [4].

Мировые статистические данные показывают, что объём ОСВ зависит от численности населения страны, т.к. удельный объём образования ОСВ на человека в год стабильно составляет порядка 25 кг сухого вещества [5]. К факторам, способствующим увеличению объёма ОСВ, относятся:

- рост общей численности населения;
- совершенствование инфраструктуры и технологий очистки сточных вод;
- процессы урбанизации, приводящие к увеличению объёмов воды, используемой в муниципальном хозяйстве [6].

Ежегодно в мире накапливается 200 млрд. т ОСВ при средней влажности 96 %, в России — до 100 млн. т влажных ОСВ или 2 млн. т по сухому веществу [7, 8].

Твёрдые отходы городских очистных сооружений включают в себя две категории отходов — первичные и вторичные осадки. Первичные осадки — это осадки сточных вод, грубодисперсные примеси, образующиеся при механической очистке сточных вод методами процеживания, фильтрации, осаждения. К вторичным осадкам относятся примеси, находящиеся в коллоидном состоянии и представляющие собой микрофлору избыточного активного ила. Общая классификация ОСВ по типам оборудования, отделяющего осадки, представлена на рисунке 1.1.

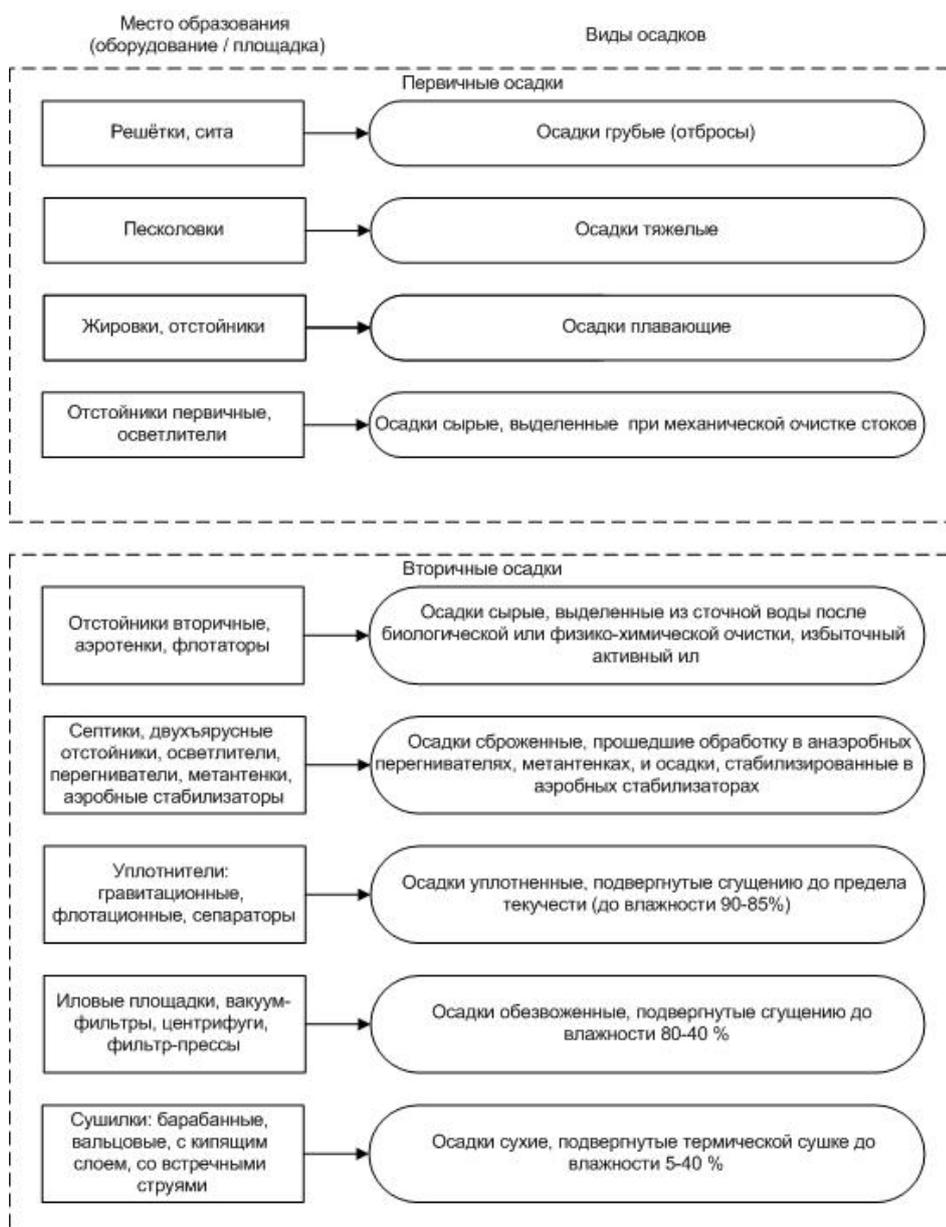


Рисунок 1.1 — Классификация осадков сточных вод, образующихся на городских очистных сооружениях [9, 2]

В России, как правило, под **осадками сточных вод** понимают смесь избыточного активного ила (ИАИ) из аэротенков и осадка из предварительных (первичных) отстойников (ОПО) [2]. Содержание ОПО в ОСВ может изменяться в пределах 40–60%; это влияет на характеристики ОСВ и, как следствие, на выбор технологии обращения с ОСВ.

Технология очистки городских сточных вод и этапы очистки, где образуются составляющие ОСВ, представлены на рисунке 1.2.

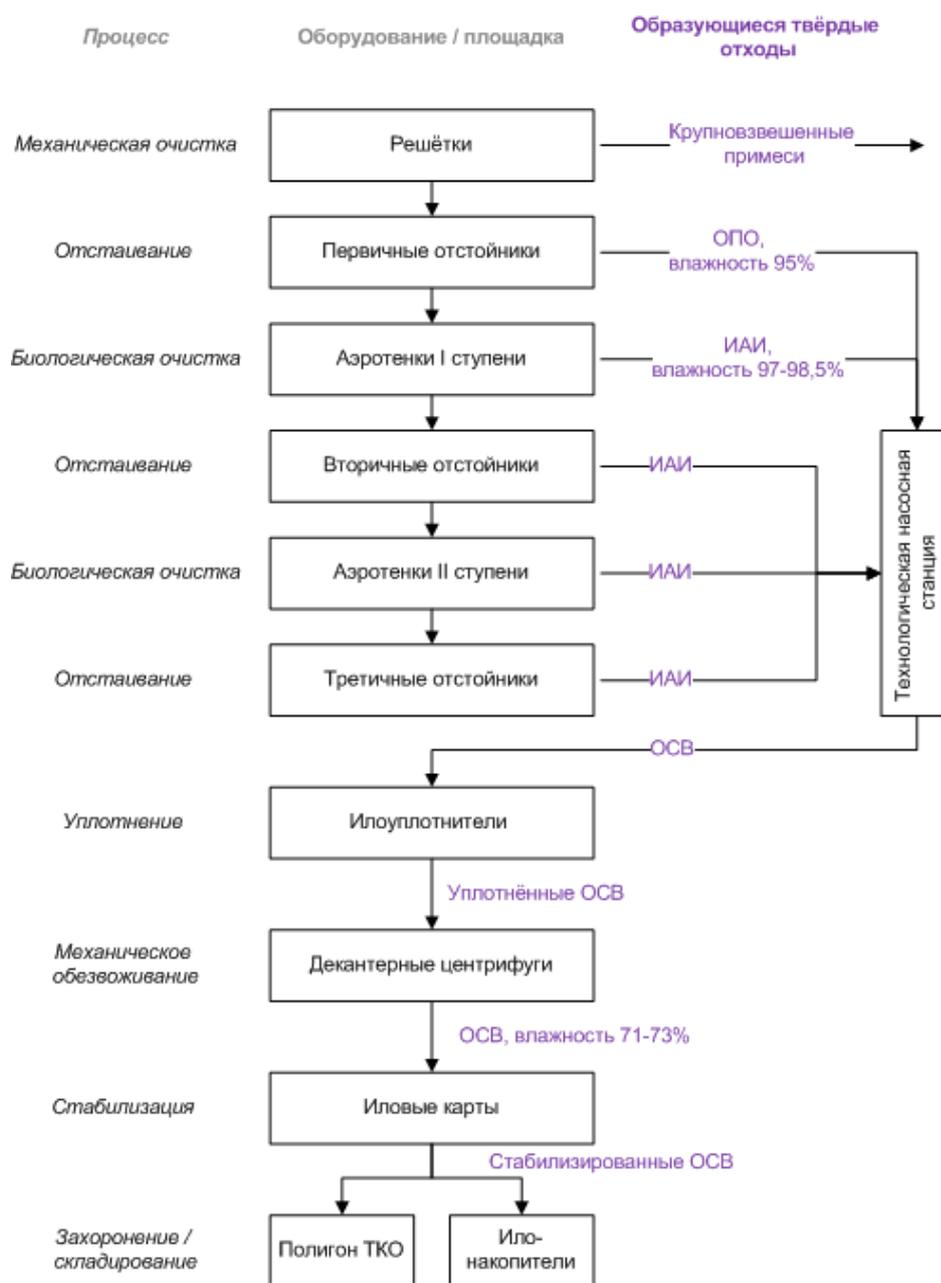


Рисунок 1.2 — Общая схема очистки городских сточных вод

Условия образования ОСВ обуславливают сложность их состава и специфические свойства, характерные для данного вида многотоннажных муниципальных отходов. Более подробно состав и свойства осадков сточных вод рассмотрены в следующем разделе.

1.2 Химический состав и физико-химические свойства осадков сточных вод

Осадки сточных вод представляют собой крупнотоннажные отходы, обладающие специфическими характеристиками и высоким содержанием воды, что затрудняет обращение с ними и их окончательное захоронение. ОСВ содержат значительное количество питательных веществ, включая макронутриенты — азот и фосфор. Однако наличие в составе ОСВ широкого спектра *загрязнителей*, многие из которых являются устойчивыми к воздействию окружающей среды, ограничивает применение осадков в качестве удобрения. В ОСВ присутствуют как органические, так и неорганические загрязняющие вещества:

- токсичные тяжёлые металлы, такие как свинец, ртуть, кадмий, медь, никель, цинк;
- органические токсины, такие как диоксин;
- полихлорированные бифенилы;
- перфторированные поверхностно-активные вещества;
- следовые количества фармацевтических препаратов, в том числе эндокринных дизрапторов;
- патогенную микрофлору [10, 2, 11].

ОСВ имеют высокую **влажность**. Входящий в состав ОСВ избыточный активный ил аэротенков имеет влажность в пределах 99,2–99,7% [12]. Содержащаяся в ОСВ влага представлена в нескольких различных формах, включая свободную воду, поровую воду и коллоидную влагу (связанную воду) [13], что затрудняет обезвоживание ОСВ. Влажность ОСВ после очистных сооружений составляет 97–99 %, в процессе сгущения этот показатель снижается до 95–97 %, при механическом обезвоживании

влажность ОСВ сокращается до 70–80 %. Только с использованием термической сушки можно существенно уменьшить влажность ОСВ до 8–10 % [14, 15].

Сухое вещество ОПО имеет следующий элементный состав [2]:

С	Н	S	N	O
35,4 – 87,8%	4,5 – 8,7%	0,2 – 0,7%	1,8– 8%	7,6 – 31,4%

Элементный состав сухого вещества ИАИ [2]:

С	Н	S	N	O
44 – 75,8%	5,6 – 8,2%	0,9 – 2,7%	3,3 – 9,8%	12,5 – 43,2%

Химический состав сухого вещества ОСВ зависит от химического и микробиологического состава городских сточных вод, промышленных стоков, очищаемых совместно с хозяйственно-бытовыми сточными водами, реагентов, используемых в технологии очистки.

В таблице 1.1 представлен химический состав ОПО и ИАИ.

Таблица 1.1 — Химический состав ОПО и ИАИ [2]

Наименование компонента	Содержание, % от массы сухого вещ.	
	ОПО	ИАИ
Общее содержание сухого вещества, %	2,0 – 8,0	0,3 – 1,0
Органическое вещество	60 – 80	65 – 82
Зольность	20 – 40	18 – 35
Жиры и масла, включая растворимые	6 – 30	4 – 25
Белки	20 – 30	26 – 43
Углеводы	6 – 43	2 – 15
Азот (N)	1,5 – 8,0	2,4 – 7,5
Фосфор (P ₂ O ₅)	0,8 – 2,8	2,8 – 11
Калий (K ₂ O)	0,1 – 1,0	0,2 – 0,7

Поскольку ОСВ представляют собой смесь ОПО и ИАИ, свойства ОСВ варьируются в зависимости от соотношения этих двух основных компонентов в составе осадков.

1.3 Оценка воздействия осадков сточных вод на геосферные оболочки

Распространённый в России способ обращения с ОСВ, заключающийся

в складировании ОСВ в илонакопителях и совместном захоронении с коммунальными отходами на полигонах ТКО, не является рациональным. ОСВ, размещённые в илонакопителях / на полигонах ТКО, являются источником эмиссий вредных веществ в окружающую среду, включая соединения тяжёлых металлов, парниковые и дурнопахнущие газы, следовые количества медицинских препаратов. Одним из важных факторов, определяющих состав ОСВ и содержание в них загрязняющих веществ, является состав сточных вод, подаваемых на очистку.

Соединения тяжёлых металлов в сточных водах могут присутствовать в виде свободных ионов металлов, хелатных соединений, металлоорганических комплексов и элементарных металлов. Они могут быть растворены, связаны с коллоидными частицами или присутствовать во взвешенных веществах сточных вод [16]. При очистке стоков 50–80 % тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Cd, Hg и Mn), содержащихся в сточных водах, накапливается в ОСВ за счёт физико-химических и биологических взаимодействий [17]. Наивысшие концентрации тяжёлых металлов в ОСВ наблюдаются по Ni, Zn, Mn, Pb, Cu [18, 19].

Фармацевтически активные соединения представляют собой антропогенные загрязнители, которые попадают в окружающую среду в результате жизнедеятельности людей и могут оказывать негативное влияние на экосистемы и здоровье человека. К ним относят лекарственные препараты и средства личной гигиены; химические вещества, разрушающие эндокринную систему; антибиотики [20]. На основании исследований баланса массы от 55 до 100 % норфлоксацина, ципрофлоксацина, офлоксацина и ломефлоксацина (антибиотики хинолонового ряда), гидрохлоротиазида (антигипертензивного средства), фенофибрата (липидорегулирующего агента) и пропранолола (бета-блокатора) удаляются из сточных вод на очистных сооружениях, сорбируясь на микрофлоре ИАИ [21, 20].

При очистке сточных вод в аротенках протекает биодеструкция органических веществ, сопровождающаяся образованием ряда *дурнопахнущих компонентов*, среди которых доминируют летучие органические соединения серы, из-за чего канализационные и очистные сооружения издают неприятные запахи, напоминающие запах тухлых яиц или капусты. Другие дурнопахнущие соединения, источником эмиссий которых являются ОСВ, включают:

- аммиак (NH_3) и амины;
- летучие жирные кислоты;
- кетоны и альдегиды [22].

Схема процесса размещения ОСВ, поступающих из цеха механического обезвоживания (ЦМО), на иловых картах с последующим складированием стабилизированных ОСВ в илонакопителе / захоронением на полигоне ТКО с указанием входящих и выходящих потоков, используемого оборудования и воздействий на отдельные геосферные оболочки представлена на рисунке 1.3.

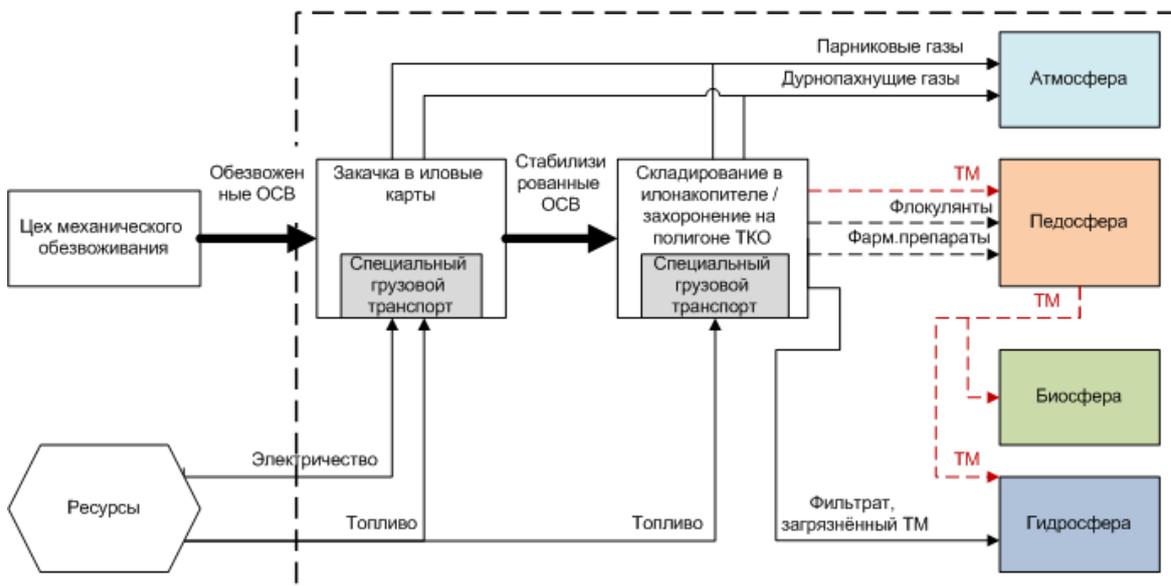


Рисунок 1.3 — Схема процесса и основные воздействия на геосферные оболочки при размещении ОСВ на иловых картах и последующем складировании в илонакопителе / захоронении на полигоне ТКО* [23]

(*) пунктирной линией указаны эмиссии, которые будут проникать в геосферные оболочки только при разрушении основания полигона / илонакопителя

Размещаемые на иловых картах и складированные в илонакопителях ОСВ разлагаются в аэробных и анаэробных условиях. Анаэробная деструкция ОСВ сопровождается выделением метана и других газообразных соединений, включая дурнопахнущие и парниковые газы [24, 25]. Как правило, иловые карты / илонакопители не оборудованы системами сбора биогаза; поэтому газообразные эмиссии поступают в атмосферу, ухудшая качество воздуха вблизи объекта размещения ОСВ и способствуя накоплению парниковых газов в атмосфере Земли.

Размещение стабилизированных ОСВ на полигоне ТКО увеличивает способность полигона накапливать влагу [26]. Воздействие на педосферу и объекты гидросферы, расположенные вблизи полигонов ТКО, исключено до тех пор, пока остаётся непроницаемым противодиффузионный слой в основании полигона. Лишь тогда, когда полигоны ТКО построены с инженерными барьерами в сочетании с наличием геологических барьеров, можно исключить возможность инфильтрации загрязняющих веществ в окружающую среду [27]. Но даже в этом случае при отсутствии или недостаточно тщательном мониторинге основания полигона после его закрытия не исключён износ защитных оболочек с их последующим разрушением, и, как следствие, проникновение фильтрата, загрязнённого тяжёлыми металлами, в почвы и подземные водные горизонты [28]. То же самое справедливо для илонакопителей и иловых карт.

Кроме размещения ОСВ в илонакопителях и захоронения совместно с коммунальными отходами на полигонах ТКО, существуют альтернативные способы обращения с иловыми осадками. Их особенности, преимущества и недостатки рассмотрены в следующем разделе.

1.4 Анализ способов утилизации осадков сточных вод. Оценка воздействия на геосферные оболочки при утилизации осадков сточных вод

ОСВ, обладающие теплотворной способностью и содержащие в своём составе органические соединения, включая макронутриенты, целесообразно утилизировать с получением полезных продуктов, улучшающих структуру почвы, либо подвергать деструкции термическими методами [29, 30]. Анализ научно-технической литературы показывает, что на сегодняшний день наибольшее распространение в мире получили следующие способы утилизации ОСВ: компостирование, анаэробное сбраживание, сжигание и пиролиз. Предметом проведённого нами анализа являлись сущность, преимущества и недостатки каждого способа.

1.4.1 Компостирование

Компостирование ОСВ представляет собой биоокислительный процесс, при котором происходит минерализация и частичная гумификация органического вещества. При компостировании происходит повышение температуры осадков до 50 °С–60 °С, что ускоряет процессы биохимической деструкции ОСВ. Получающийся в результате компост является стабилизированным и обезвреженным конечным продуктом, богатым питательными веществами, который может быть использован для повышения плодородия почв [31, 32, 33, 22].

Газообразные эмиссии аммиака, выделяющиеся на начальном этапе компостирования ОСВ, являются неизбежной проблемой при крупномасштабном применении этого способа обращения с иловыми отходами водоочистки. Причиной этого является в основном низкое соотношение углерода и азота (C/N) в исходном сырье и недостаточная аэрация. Аммиак является косвенным источником парниковых газов (ПГ), поскольку он может окисляться с образованием закиси азота (N₂O), представляющей собой парниковый газ с потенциалом глобального потепления (ПГП), составляющим 298 единиц CO₂-эквивалента на

временном горизонте 100 лет. Эмиссии аммиака не только обладают неприятным запахом, но и приводят к сокращению содержания азота в зрелом компосте до 80%, что снижает его ценность как заменителя синтетических удобрений [32, 22, 34]. В качестве решения двух вышеупомянутых проблем исследователи рассматривают гипертермофильный претритмент. Доказано, что такая краткосрочная предварительная обработка позволяет интенсифицировать конверсию белков и регулировать удержание азота в зрелом компосте по сравнению с традиционным компостированием без претритмента [33].

Кроме прямых и косвенных эмиссий оксида азота (I), в первые часы и дни компостирования ОСВ могут образовываться эмиссии метана, который также является парниковым газом с ППП (100 лет) = 28. С другой стороны, применение компоста на основе ОСВ приводит к сокращению косвенных эмиссий ПГ за счёт предотвращённых эмиссий от производства синтетических удобрений, поскольку компост их частично заменяет [34].

Ещё одной существенной проблемой, связанной с компостированием ОСВ, являются высокие концентрации ТМ в продукте компостирования [35].

Положительный эффект от применения компоста на основе ОСВ обусловлен следующими факторами:

- сокращение эмиссий парниковых газов как следствие поглощения углерода почвой, качество которой улучшилось благодаря компостированию, а также сокращение объёмов производимых и используемых синтетических удобрений;

- улучшенное удержание влаги почвой;
- устранение в почве нехватки питательных веществ [22].

Ряд исследований показывает, что компостирование ОСВ приводит к разрушению содержащихся в них фармацевтически активных соединений (например, тетрациклинов и антибиотиков) при условии выдерживания компоста при повышенных температурах (не менее 60°C) в течение нескольких дней [20].

На рисунке 1.4 представлена схема процессов и потоки эмиссий, возникающих при компостировании механически обезвоженного ОСВ с последующим применением компоста в сельском хозяйстве.

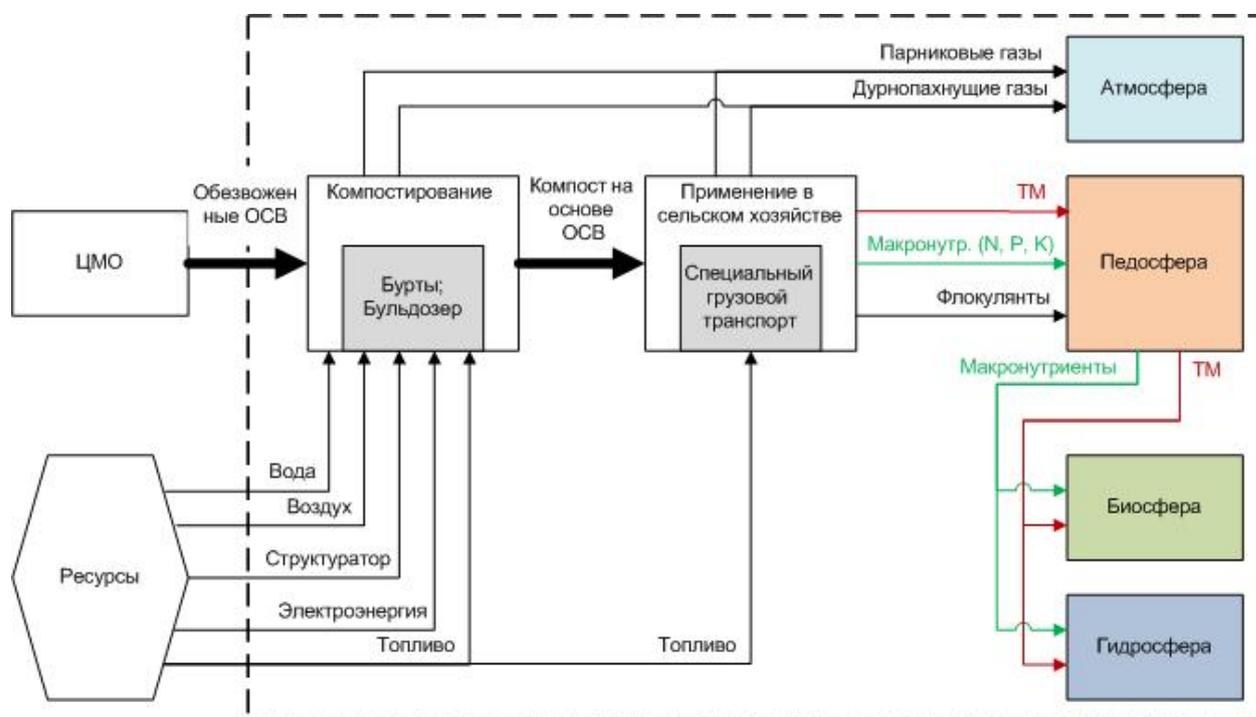


Рисунок 1.4 — Схема процесса и основные воздействия на геосферные оболочки при компостировании ОСВ и последующем использовании компоста в сельском хозяйстве [23]

В представленной схеме (рис. 1.3) рассматривалось компостирование в открытых буртах, в процессе которого происходит аэробная стабилизация ОСВ в присутствии наполнителей-структураторов. Эмиссии фильтрата и воздействия на водные объекты, почвы и живые организмы при таком виде компостирования исключены, однако газообразные эмиссии беспрепятственно проникают в атмосферный воздух [36, 37, 38]. При дальнейшем использовании компоста в сельском хозяйстве процессы разложения ОСВ завершаются, сопровождаясь эмиссиями в атмосферный воздух. Существенным недостатком данного способа обращения с ОСВ является то, что тяжёлые металлы, содержащиеся в осадках, остаются в

компосте, поступают в почву и оттуда — в живые организмы, загрязнённый фильтрат — в водные объекты.

1.4.2 Анаэробное сбраживание

Одной из проверенных биотехнологий, широко используемых для рекуперации энергии, заключенной в ОСВ, является анаэробное сбраживание. Анаэробное сбраживание представляет собой серию процессов микробной конверсии, происходящих в отсутствие кислорода. В ходе этих процессов неметаногенные микроорганизмы метаболизируют сложные биоразлагаемые продукты ферментации, такие как белки, углеводы и липиды, в простые молекулы, в основном ацетат, диоксид углерода (CO_2) и восстановленные переносчики электронов (такие как формиат и водород), которые метаногены затем превращают в метан (CH_4) [39, 40, 41]. Биометан, в свою очередь, рассматривается как возобновляемое топливо и играет важную роль в современной биотопливной промышленности.

Общепризнано, что применение метода анаэробного сбраживания для обращения с ОСВ является привлекательным направлением обращения с этими отходами, поскольку оно позволяет полезно использовать теплотворную способность илов, а также решить ряд экологических проблем. Главными преимуществами анаэробного сбраживания являются рекуперация энергии, уменьшение объёма утилизируемых осадков и устранение содержащейся в них патогенной микрофлоры [42, 22]. Сброженные ОСВ характеризуются высоким содержанием макронутриентов (фосфора, калия и азота) и, как следствие, могут применяться для улучшения качества почвы в сельскохозяйственных и мелиоративных целях, если свойства осадков соответствует установленным санитарно-эпидемиологическим и экологическим нормам [41].

При всех своих преимуществах технология анаэробного сбраживания ОСВ обладает несколькими существенными недостатками, среди которых:

- высокие капитальные и эксплуатационные затраты;
- низкая эффективность конверсии;

- большая продолжительность процесса;
- неприятный запах вблизи метантенков [41].

Кроме того, сброженные ОСВ не являются конечным продуктом и требуют дальнейшей обработки, например, при помощи сжигания.

1.4.3 Сжигание

Сжигание представляет собой экзотермический процесс окисления горючего материала, в результате которого выделяется определенное количество энергии в виде тепла, а также образуются зола и дымовые газы [43]. Анализ литературных данных показывает, что на данном этапе знаний и технического развития сжигание ОСВ является самым распространённым способом обращения с такими отходами [43]. Это подтверждается и результатами анализа балансов энергии: из трёх термических методов утилизации ОСВ (сжигание, пиролиз, газификация) только сжигание обладает положительным итоговым энергобалансом и позволяет рекуперировать энергию ОСВ, тем самым способствуя снижению потребления первичных энергетических ресурсов [44, 41].

При сжигании ОСВ требуется дополнительная сушка обезвоженных осадков для снижения содержания влаги до <50 масс.% перед подачей в реактор — этим сжигание отличается от анаэробного сбраживания, при котором обезвоженные ОСВ можно загружать в метантенки без предварительной подготовки [41, 45].

К главным преимуществам сжигания ОСВ относится существенное сокращение массы ОСВ с получением золы. Однако сжигание ОСВ сопровождается выбросами вредных веществ, в том числе парниковых газов и суперэкоотоксикантов: диоксинов, фуранов, оксидов азота (NO_x), диоксида серы (SO_2), хлороводорода (HCl), фтороводорода (HF) и углеводородов C_xH_y [46, 47, 41]. Это, а также эмиссии ТМ, является основной экологической проблемой сжигания ОСВ [47], что обуславливает необходимость создания технологий очистки газовых выбросов и безопасной утилизации золы, требующих значительных капиталовложений.

На рисунке 1.5 представлена схема процессов и потоки эмиссий, возникающих при анаэробном сбраживании механически обезвоженного ОСВ с последующим сжиганием и размещением зольного остатка от сжигания на полигоне.

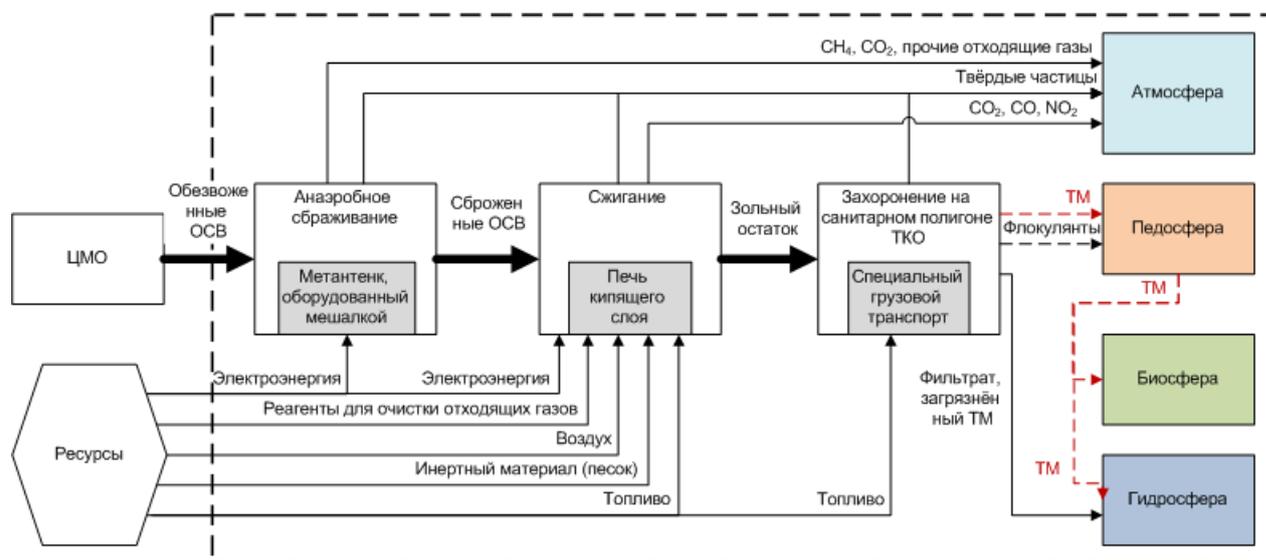


Рисунок 1.5 — Схема процесса и основные воздействия на геосферные оболочки при анаэробном сбраживании и последующем сжигании ОСВ с захоронением золы сжигания на полигоне ТКО* [23]

(*) пунктирной линией указаны эмиссии, которые будут проникать в геосферные оболочки только при разрушении основания полигона / илонакопителя

Даже при условии, что метантенки оборудованы устройствами для улавливания отходящих газов, часть эмиссий метана, углекислого газа и твердых частиц при анаэробном сбраживании ОСВ может попасть в атмосферу [48]. При сжигании ОСВ образуются выбросы углекислого газа, угарного газа (CO), оксидов азота и других соединений [49]. Поступление этих эмиссий в атмосферный воздух возможно лишь при ненадлежащей работе или отсутствии систем газоочистки. При очистке отходящих газов от пыли образуются также зольные продукты очистки, которые размещают на полигонах ТКО [48]. Эти зольные остатки содержат высокие концентрации тяжелых металлов, которые со временем приводят к загрязнению почв и

водных объектов вблизи полигона, а также являются источником эмиссий твёрдых частиц в атмосферный воздух.

1.4.4 Пиролиз

Пиролиз представляет собой термическое разложение органических веществ в отсутствие окислителей [50]. Этот способ термической конверсии эффективен для обработки ОСВ с рекуперацией энергии. При пиролизе происходит разрушение материалов на основе углерода до более мелких фрагментов путем нагревания в отсутствие кислорода при 400 °С–800 °С, основными продуктами являются биоуголь, бионефть и биогаз [51, 46, 50].

Наряду с очевидными преимуществами пиролиза ОСВ, заключающимися в отсутствии эмиссий загрязняющих веществ в атмосферу, значительном (свыше двух раз) сокращении объёма обрабатываемых отходов и получении ценных продуктов, процесс традиционного пиролиза осложняется рядом факторов, среди которых более низкая энергоэффективность по сравнению со сжиганием и низкое качество получаемого биотоплива [46, 52, 53, 41]. Эти сложности, сопровождающие использование пиролиза для утилизации ОСВ, обуславливают его ограниченное применение. Несмотря на то, что технология пиролиза ОСВ и других углеродсодержащих соединений известна уже более пятидесяти лет [2], на сегодняшний день в мире существует лишь несколько примеров коммерческого применения пиролиза ОСВ [47], что связано с недостаточной изученностью возможности использования пиролиза в автотермическом режиме.

В последние годы внимание исследователей привлекла технология микроволнового пиролиза. В отличие от обычного пиролиза, при микроволновом пиролизе тепло в обрабатываемом материале формируется от внутренних областей материала к его поверхности. Благодаря этому пиролиз, осуществляемый при помощи микроволн, имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным пиролизом, в том числе:

- короткое время обработки;

- более низкое энергопотребление;
- эффективная теплопередача;
- простота контроля процесса нагрева [46, 52, 54].

Отметим, что существуют исследования, свидетельствующие об экзотермичности процесса пиролиза биомассы вплоть до его проведения полностью в автотермическом режиме за счёт выделяющегося тепла, при этом внешняя энергия необходима лишь для нагрева пиролизного реактора до выхода на рабочие температуры. Экзотермичность процесса при этом зависит от ряда факторов, включая интервал температур, скорость нагрева, влажность исходного сырья [55].

1.5 Разработка критериев, основанных на принципах экономики замкнутого цикла, для сравнительного анализа способов утилизации осадков сточных вод

В качестве теоретической основы для дальнейших экспериментальных исследований была разработана система критериев, согласованная с принципами экономики замкнутого цикла (ЭЗЦ), как актуальной приоритетной концепции экономического развития, лежащей в основе современной российской и мировой политики в области охраны окружающей среды. Сфера обращения с ОСВ связана с двумя из четырёх ключевых областей Плана действий по переходу к экономике замкнутого цикла [56].

Управление отходами и рециклинг играют центральную роль в ЭЗЦ. Органические материалы должны возвращаться в естественные метаболические циклы после необходимой предварительной обработки, такой как компостирование или сбраживание. Отходы, образование которых невозможно предотвратить (например, такие, как ОСВ) и которые нет возможности полезно утилизировать, должны использоваться для восстановления их энергетического потенциала, что считается более предпочтительным, чем захоронение на свалке. Особо важной категорией вторичного сырья, получаемого из отходов, являются питательные вещества [57].

При переходе к ЭЗЦ чрезвычайно важно применять системное мышление. Превращение отходов во вторичное сырье обеспечивает реорганизацию линейных материальных потоков традиционной экономики в круговые потоки, где образование отходов исключено. Системное мышление следует принимать во внимание при оценке разработке комплексных технологических схем обращения с ОСВ.

Другая важная особенность ЭЗЦ касается отходов, содержащих вредные или опасные загрязнители. В случае с ОСВ существуют риски, связанные с возможным негативным воздействием на окружающую среду болезнетворных бактерий, эндокринных дизрапторов, тяжёлых металлов и накоплением тяжёлых металлов в живых организмах. Более подробный анализ концепции экономики замкнутого цикла и её основных положений представлен в статьях [6, 58].

Подводя итог проведённому исследованию ЭЗЦ и её основных характеристик, учитывая особенности рассматриваемого вида отходов — осадков сточных вод, можно выделить следующие принципы, которые необходимо учитывать в данном секторе хозяйственной деятельности:

- ❖ Исключение размещения отходов на свалках;
- ❖ Исключение эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду;
- ❖ Повторное использование / переработка отходов / рекуперация энергии из отходов;
- ❖ Снижение затрат первичных природных ресурсов, ископаемого топлива и электроэнергии по сравнению с традиционной моделью экономики;
- ❖ Применение системного мышления, когда на отдельных этапах жизненного цикла продукта задействованы различные предприятия, поставщики услуг или даже смежные отрасли;
- ❖ Исключение накопления вредных веществ в окружающей среде и живых организмах.

Обзор выделенных важных аспектов ЭЗЦ и некоторых известных примеров их практической реализации при обращении с ОСВ, а также связанных с этим рисков представлен на рисунке 1.6.

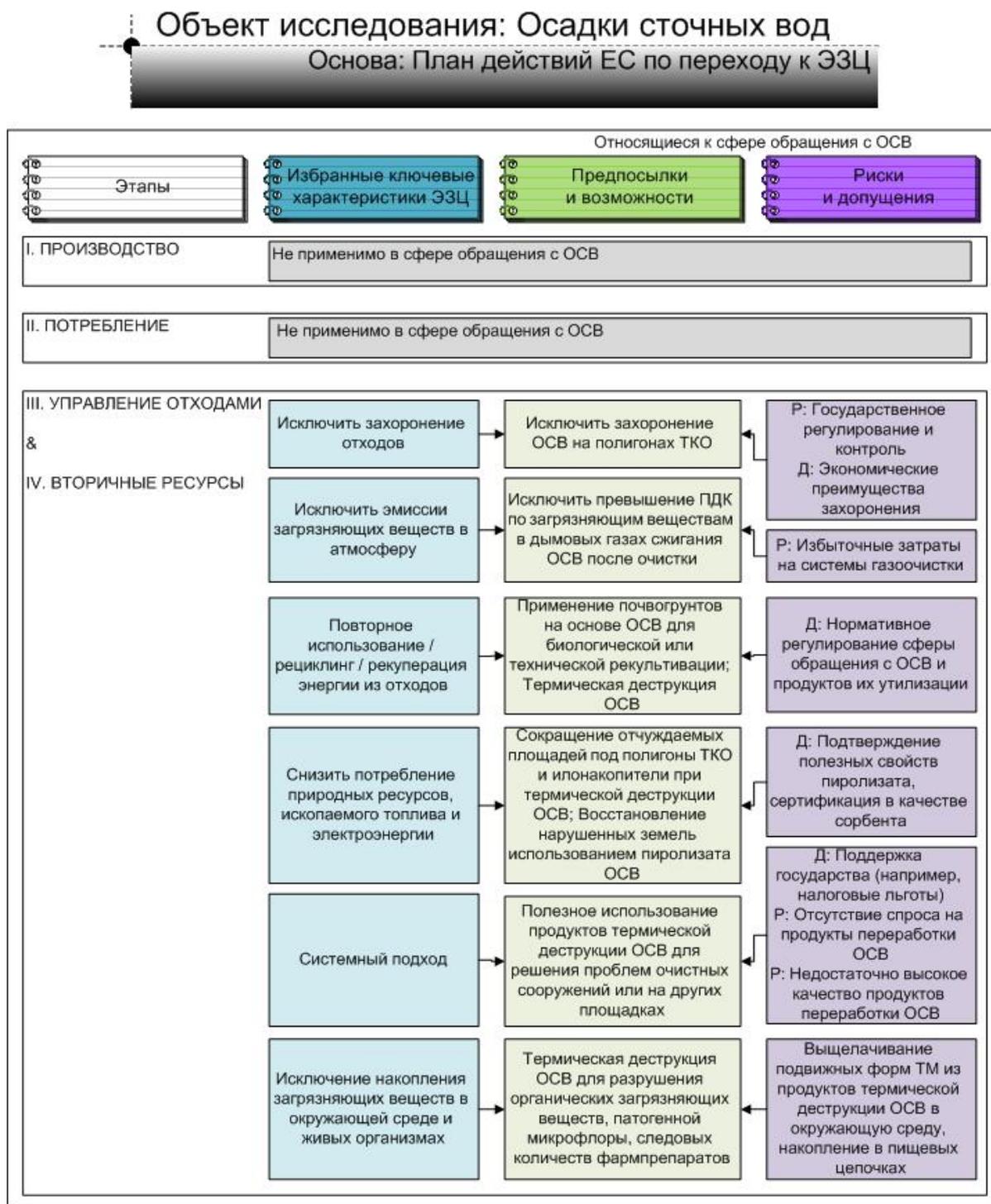


Рисунок 1.6 — Принципы экономики замкнутого цикла, которые необходимо учитывать при совершенствовании системы обращения с ОСВ. Сокращения:

Р: риски; Д: допущения [6]

Проведённый предварительный анализ (см. раздел 1.4) методов обращения с ОСВ показывает, что методы термической деструкции осадков отвечают ряду требований к обращению с отходами в рамках ЭЗЦ. Термические методы позволяют рекуперировать энергию из отходов, экономить природные ресурсы (например, земельные территории) и получать ценные побочные продукты для использования в качестве сырья или товарной продукции в разных отраслях промышленности [59, 60].

На рис. 1.6 представлены те ключевые аспекты ЭЗЦ, которые следует учитывать при разработке комплексной технологии обращения с ОСВ. На их основе разработана группа критериев, согласованная с принципами ЭЗЦ. При разработке критериев был учтён ряд важных аспектов ЭЗЦ, таких как минимально возможные энергозатраты в процессах переработки отходов (энергоэффективность), максимальное сохранение ценности в экономике, удаление загрязняющих веществ из материального круговорота и возможность восстановления или полезного использования питательных веществ, содержащихся в отходах [61, 62]. Кроме того, поскольку методы термической обработки ОСВ считаются более затратными и технологически сложными, чем захоронение осадков на свалках или применение их в сельском хозяйстве, критерии касаются также экономической эффективности использования того или иного метода. Итоговая система включает в себя 4 критерия:

1. Затраты на переработку ОСВ выбранным методом;
2. Энергоэффективность схемы переработки;
3. Восстановление питательных веществ / ресурсосбережение;
4. Возможность полезного использования конечных или побочных продуктов переработки.

Выводы по главе 1

Проведённый анализ научно-технической информации об осадках сточных вод, их объёмах, классификации, свойствах, способах обращения и воздействиях осадков на геосферные оболочки показал, что ОСВ

представляют собой многотоннажные отходы, объём которых постоянно увеличивается; ОСВ и объекты их накопления являются источником длительного негативного воздействия на окружающую среду, поскольку содержат в себе целый ряд опасных загрязнителей, в том числе устойчивых к разложению. Кроме накопления и захоронения, существуют альтернативные способы обращения с ОСВ, однако каждый из них имеет свои недостатки. Отсутствует обоснованный подход к выбору конкретного способа утилизации ОСВ. Все известные способы утилизации ОСВ предусматривают обработку осадков свежего выхода; подходы к утилизации накопленных ОСВ и рекультивации илоскопителей отсутствуют. На основе выявленных важных аспектов экономики замкнутого цикла, применимых в сфере обращения с ОСВ, разработана система критериев, согласованная с принципами ЭЗЦ. Критерии будут в дальнейшем использованы в качестве теоретической основы при разработке технологических решений обращения с осадками.

По результатам проведённого анализа проблематики обращения с осадками коммунальных сточных вод разного срока хранения сформулированы следующие **направления** исследования:

1. Исследовать состав и свойства ОСВ разных сроков хранения, выявить применимость отдельных способов обращения с ОСВ для утилизации свежих и накопленных осадков.

2. Исследовать процессы и продукты термической деструкции ОСВ, позволяющие значительно сократить объём осадков и удалить ряд опасных загрязнителей, обосновать выбор наилучшего метода с точки зрения энерго-, ресурсосбережения и экологической безопасности.

3. Исследовать процессы и продукты реагентной обработки ОСВ как способа обращения с ОСВ, который является более дешёвой альтернативой термической деструкции, и позволяет решить проблему митигации дурнопахнущих эмиссий.

4. Разработать технологические решения по утилизации ОСВ разных сроков хранения, оценить снижение негативного воздействия на геосферные оболочки при применении разработанных технологических решений.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Лабораторные исследования проводили с помощью современного аналитического оборудования. Использовали гравиметрические, ионометрические, калориметрические, титриметрические и хроматографические методы для определения физико-химических свойств и химического состава ОСВ, золы сжигания ОСВ и пиролизата; метод атомно-абсорбционной спектроскопии — для анализа валового содержания тяжёлых металлов в ОСВ; методы термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии — для изучения процессов термической деструкции ОСВ при сжигании и пиролизе; методом атомно-абсорбционной спектрометрии определяли содержание подвижных форм тяжёлых металлов для оценки токсикологических свойств золы сжигания и пиролизата ОСВ и при изучении детоксикации ОСВ, обработанных реагентами. Органолептическим методом, методом ионной хроматографии, качественного анализа и фотометрическим методом исследовали дезодорацию ОСВ при реагентной обработке. Метод биотестирования применяли при определении класса опасности рекультивационного материала на основе ОСВ. Детоксикацию 10–15-летних ОСВ при добавлении пиролизата свежих ОСВ контролировали по содержанию подвижных форм ТМ в водной вытяжке с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии.

2.1 Методика отбора проб осадков сточных вод

Для формирования усреднённой пробы ОСВ свежего выхода отбирали пробы в цехе механического обезвоживания (ЦМО) после декантерных центрифуг.

Отбор проб накопленных ОСВ (из иловых карт и илонакопителей) проводили по стандартной методике [ГОСТ 17.4.3.01-2017]. Для каждого вида ОСВ формировали объединённую пробу весом 10 – 15 кг.

2.2 Методика отбора проб газовых выбросов

При реагентной обработке ОСВ отбор проб газовых выбросов для контроля процесса дезодорации осуществляли через 1 час после смешивания, далее через 3 и 6 суток. Перед отбором проб газа ёмкости с композициями герметично закрывали, через 15 минут отбирали шприцом пробы газа.

2.3 Методики анализа физико-химических свойств и химического состава осадков сточных вод

Физико-химические свойства и химический состав ОСВ определяли с помощью методов, представленных в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — Методы определения физико-химических свойств и химического состава ОСВ

Определяемое свойство	Нормативный документ	Метод определения
Влажность	ГОСТ 28268-89	Гравиметрический
Зольность	ГОСТ 27784-88	Гравиметрический
Концентрация ионов водорода в водной вытяжке (рН)	ГОСТ 26423-85	Ионометрический
Общий фосфор	ГОСТ 26205-84	Фотоэлектронная калориметрия
Содержание хлорид-ионов	ГОСТ 26425-85	Титриметрический
Содержание сульфат-ионов	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	Капиллярный электрофорез
Высшая теплотворная способность	ГОСТ 33108-2014	Калориметрический

Концентрацию фосфат-ионов в водной вытяжке определяли фотометрическим методом, основанным на взаимодействии фосфат-ионов в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет. Содержание фосфат-ионов определяли по градуировочному графику.

2.4 Метод анализа элементного состава осадков сточных вод

Исследования элементного состава аналитических проб ОСВ проводили на анализаторе элементарного состава EUROEA3000. Метод основан на хроматографическом определении состава газов, образующихся при сжигании образцов.

2.5 Методика анализа токсикологических свойств осадков сточных вод

Токсикологические свойства ОСВ определяли по валовому содержанию тяжёлых металлов (ТМ) по стандартной методике методом атомно-абсорбционной спектрометрии [М-МВИ-80-2008]. Разложение проб при определении валового содержания ТМ проводили методом микроволнового разложения. Пробу обрабатывали при температуре 160 °С, давлении 300 бар и мощности печи 400 Вт в течение 2 минут. После охлаждения произвели анализ пробы на содержание в ней ионов ТМ на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой при заданной длине волны. Содержание ТМ определили по градуировочным графикам.

2.6 Методика термического анализа процессов деструкции осадков сточных вод при сжигании и пиролизе

Для изучения процессов деструкции ОСВ при сжигании и пиролизе использовали метод синхронного термического анализа (СТА). СТА представляет собой совместное использование термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) одного и того же образца [63, 64]. ТГА показывает, как изменяется масса образца в зависимости от температуры; ДСК показывает кривые тепловых потоков в зависимости от температуры или от времени. Кривая ДСК может быть использована для расчёта энтальпий фазовых переходов.

Исследования термической деструкции образцов ОСВ проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH «STA 449C Jupiter» в

среде воздуха (имитация сжигания) и в среде аргона (имитация пиролиза) при температуре от 20°C до 800°C.

2.7 Методика анализа токсикологических свойств золы сжигания осадков сточных вод и пиролизата

Токсикологические свойства золы сжигания ОСВ и пиролизата ОСВ определяли по содержанию подвижных форм тяжёлых металлов по стандартной методике [РД 52.18.289-90] методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Пробы обрабатывали ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8, колбу с полученной суспензией выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, периодически (в общей сложности 5–7 раз) перемешивая круговыми движениями вручную. Суспензию отфильтровали, заданные элементы определяли в полученном фильтрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

2.8 Методика исследования процессов дезодорации и обезвреживания осадков сточных вод при реагентной обработке

Процессы дезодорации и обезвреживания обработанных реагентами осадков сточных вод оценивали по следующим показателям:

- органолептический (интенсивность запаха);
- содержание в газовых выбросах аммиака;
- содержание в газовых выбросах сероводорода;
- величина водородного показателя рН водной вытяжки.

Характер и интенсивность запаха оценивали органолептическим методом по стандартной методике [ГОСТ 3351-74]. Закрытые колбы с пробами подогревали на водяной бане до 50–60 °С. Открыв колбу, быстро определяли характер и интенсивность запаха по пятибалльной системе, где 1 — запах не ощущается, 2 — запах замечается, если обратить на это внимание, 3 — запах легко замечается, 4 — запах обращает на себя внимание, 5 — наиболее интенсивный запах.

Аммиак и сероводород были выбраны в качестве показателей эффективности дезодорации, поскольку и тот, и другой входят как в группу

ключевых индикаторов опасности газовых эмиссий ОСВ, так и в группу индикаторов высокой массовой концентрации загрязнителей [65]. Ключевые индикаторы характеризуются высоким коэффициентом разбавления (отношением массовой концентрации химического вещества к его пороговому значению запаха), который объясняет фактическое влияние запахов на окружающую среду. К индикаторам высокой массовой концентрации относятся содержащиеся в газовых выбросах соединения с массовой концентрацией выше 100 мкг/м^3 [65].

Массовую концентрацию аммиака в газовых выбросах определяли по стандартной методике [МУК 4.1.3181-14] методом ионной хроматографии. Метод основан на улавливании аммиака из пробы воздуха деионизированной водой в поглотительном узле, состоящем из двух приборов Рихтера, и количественном определении ионов аммония в полученных водных растворах методом ионной хроматографии.

Массовую концентрацию сероводорода в газовых выбросах определяли методом качественного анализа, в качестве индикатора использовали раствор ацетата свинца. В присутствии сероводорода происходит помутнение раствора в результате образования малорастворимого сульфида свинца. Выделение сероводорода оценивали по степени помутнения раствора. Мутность раствора оценивали фотометрическим методом по стандартной методике [ГОСТ 3351-74] по калибровочной шкале от 0 до 5, где 5 — мутный раствор, 0 — прозрачный.

Показатель pH водной вытяжки был выбран в качестве индикатора эффективности дезодорации, поскольку при использовании щелочного реагента (негашёной извести) величина pH изменится в сторону щелочной среды. В то же время, значение pH регламентируется требованиями нормативных документов к качеству рекультивационных материалов и должно оставаться в пределах среднещелочной среды, не превышая 8,5 [ГОСТ Р 54534–2011].

2.9 Методика исследования детоксикации осадков сточных вод при реагентной обработке

Эффективность детоксикации осадков сточных вод, обработанных реагентами, определяли по содержанию подвижных форм ТМ по стандартной методике [РД 52.18.289-90]. Пробы с композициями на основе ОСВ обрабатывали ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8; колбу с полученной суспензией выдерживали 24 часа при комнатной температуре, периодически перемешивая (в общей сложности 5–7 раз). Суспензию отфильтровали и заданные элементы определяли в полученном фильтрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

2.10 Методика определения класса опасности рекультивационного материала на основе обработанных осадков сточных вод

Класс опасности полученных грунтовых материалов на основе ОСВ определяли методом биотестирования по стандартной методике [ФР.1.39.2007.03222], с использованием низших ракообразных *Daphnia magna Straus*. Результаты эксперимента по влиянию на гидробионты соотносили со стандартными критериями отнесения отходов к классам опасности [СП 2.1.7.1386-03].

2.11 Методики определения бактериологической опасности рекультивационного материала на основе обработанных осадков сточных вод

Бактериологическую опасность полученных грунтовых материалов на основе ОСВ определяли методами микробиологического контроля почвы по индексу БГКП и содержанию патогенных энтеробактерий родов *Salmonella* и *Shigella* по стандартной методике [МР ФЦ/4022]. Результаты эксперимента соотносили со стандартными санитарно-гигиеническими требованиями к качеству почвы [СанПиН 2.1.3684-21].

2.12 Методика исследования детоксикации накопленных осадков сточных вод при обработке пиролизатом

При исследовании способности пиролизата свежих ОСВ сорбировать тяжёлые металлы в ОСВ 10–15-летнего срока хранения контролировали эффективность процесса детоксикации по содержанию подвижных форм ТМ в водной вытяжке (1/10), поскольку при использовании стандартной методики определения подвижных форм металлов с ацетатно-аммонийным буферным раствором может произойти десорбция ионов ТМ с поверхности самого пиролизата.

Образцы композиций готовили, порционно замешивая навески пиролизата или пиролизата в сочетании с гумино-минеральным препаратом «Гумиком» во влажные образцы свежих ОСВ. Гумино-минеральный комплекс «Гумиком» произведён в соответствии с требованиями [ТУ 2186-002-13787869-2009] из бурого угля Иркутских месторождений, характеризующегося высоким содержанием гуминовых соединений. Активной составляющей «Гумикома» являются соли гуминовых кислот (гуматы щелочных металлов).

Образцы выдерживали, периодически перемешивая, 5 суток, в течение которых проходил процесс адсорбции. По прошествии 5 суток образцы обрабатывали дистиллированной водой в соотношении 10/1, колбы с полученными суспензиями выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, периодически (в общей сложности 5–7 раз) перемешивая круговыми движениями вручную. Суспензию отфильтровали, заданные элементы определяли в полученном фильтрате по стандартной методике [РД 52.18.289-90] методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

2.13 Методики расчёта эмиссий парниковых газов

Объёмы эмиссий парниковых газов (ПГ) от ОСВ, образующихся при различных сценариях обращения с ОСВ, рассчитывали на основании принципов инвентаризации ПГ [66, 67, 68] и методологии Международной

группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) [66], в основе которой лежит метод затухания I порядка.

2.14 Статистическая обработка полученных результатов

Математическая и статистическая обработка полученных результатов осуществлялась с использованием программного пакета статистического анализа данных STATISTICA V. 13.5.0 и MS Excel [69].

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД РАЗНЫХ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

3.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования были осадки хозяйственно-бытовых сточных вод биологических очистных сооружений (БОС) г. Перми. Исследуемые ОСВ образуются в процессе очистки городских сточных вод механическими и биологическими методами. Осадки представляют собой механически обезвоженную смесь уплотнённого избыточного активного ила аэротенков влажностью 97–98,5% и откачанного из первичных отстойников сырого осадка влажностью 95%. Обезвоживание ОСВ осуществляют на декантерных центрифугах, итоговая влажность осадка составляет 71–73%. Существующая практика обращения с ОСВ на пермских БОС включает:

- временное накопление на иловых картах с целью обезвоживания и стабилизации;
- размещение в илонакопителях;
- частичный вывоз на полигоны захоронения ТКО.

В распоряжения БОС г. Перми имеется 20 иловых карт с дренами; размеры каждой карты составляют $25 \times 96 \times 2$ м. Отстоянная вода из иловых карт собирается в дренажной системе и поступает на повторную очистку в камеру-гаситель БОС.

Илонакопители №№ 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 представляют собой семь отдельных ёмкостей, связанных системой напорных илопроводов и дренажных сетей самотечной канализации. Объём каждого из илонакопителей №№ 3–8 составляет $55\,000\text{ м}^3$, глубина 4,6 м. Объём илонакопителя № 9 составляет $184\,000\text{ м}^3$, глубина 4,6 м. Илонакопители №№ 3–8 эксплуатировались с 1972 г. по 1992 г., илонакопитель № 9 — с 1979 г. по 1992 г. В настоящее время все семь илонакопителей

законсервированы из-за полноты накопления, находятся в состоянии технологического покоя и естественного обезвоживания.

Илонакопитель № 10 введён в эксплуатацию в 1982 г. Его площадь составляет 200 000 м² (20 га), рабочая глубина 17± 1 м, объём 1,5 млн. м³. В настоящее время свободная ёмкость илонакопителя №10 практически исчерпана, однако закачка части образующихся ОСВ в него до сих пор ведётся. Илонакопитель №10 также оборудован дренажной системой, дренажная вода откачивается из него в объёме 50 000 м³/месяц.

Объектом исследования были ОСВ разных сроков хранения:

- ОСВ свежего выхода из цеха механического обезвоживания (ЦМО) после обезвоживания на декантерных центрифугах;
- ОСВ сроком хранения 1–3 года с иловых карт;
- ОСВ сроком хранения 10–15 лет из илонакопителя № 10.

Осадки сточных вод представляют собой высоковлажную пастообразную суспензию чёрного цвета с характерным резким запахом. 10–15-летние ОСВ обладают более низкой влажностью, цвет чёрно-коричневый.

Результаты исследования физико-химических свойств и химического состава образцов ОСВ разных сроков хранения представлены в таблице 3.1, элементный состав — в таблице 3.2.

Таблица 3.1 — Физико-химические свойства и химический состав ОСВ разных сроков хранения

Показатель	Единицы измерения	Значение		
		ОСВ свежего выхода	ОСВ накопленные, срок хранения 1–3 года	ОСВ накопленные, срок хранения 10–15 лет
Влажность	%	69,27 ± 7	69,04 ± 7	66,02 ± 6,5
Массовая доля органических веществ	% сух.вещ.	49,88 ± 1,5	46,31 ± 1,4	9,42 ± 0,3
Массовая доля золы	% сух.вещ.	50,12 ± 1,5	53,69 ± 1,6	90,58 ± 2,7
рН водной вытяжки	ед. рН	8 ± 0,1	7,8 ± 0,1	7 ± 0,1

Показатель	Единицы измерения	Значение		
		ОСВ свежего выхода	ОСВ накопленные, срок хранения 1–3 года	ОСВ накопленные, срок хранения 10–15 лет
Высшая теплота сгорания (ВТС) сухой пробы при постоянном объеме (ВТС рабочего топлива)	Дж/г	15286 ± 22 (4697,27 ± 7)	14237 ± 35	5831 ± 38
Общий фосфор (P ₂ O ₅)	%	5,5 ± 1,1	5,1 ± 1	2,5 ± 0,5
Фосфат-ион PO ₄ ³⁻ в водной вытяжке	мг/кг сух.вещ.	40 ± 0,4	37 ± 0,3	26,7 ± 0,2
Хлорид-ион Cl ⁻	мг/кг сух.вещ.	886,25 ± 186	354,5 ± 74,3	367,4 ± 56
Сульфат-ион SO ₄ ²⁻	мг/кг сух.вещ.	343,7 ± 34,3	253,8 ± 25,3	183,4 ± 36,6

Таблица 3.2 — Элементный состав ОСВ разных сроков хранения

Химический элемент	ОСВ свежего выхода	ОСВ накопленные, срок хранения 1 год	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

Анализ физико-химических свойств осадков разного срока хранения показал, что влажность осадков в процессе 10–15-летнего хранения сокращается незначительно — на 3%. Это обусловлено климатом г. Перми, где пять месяцев в году среднемесячная температура является отрицательной, а в весенние и осенние периоды часто меняется с положительной на отрицательную. Таким образом, ОСВ, размещённые в открытых хранилищах (иловых картах / илонакопителях), в течение года проходят десятки периодов замерзания и оттаивания.

Содержание органических веществ в ОСВ за 10–15-летний период выдерживания в илонакопителе уменьшается в 5,3 раза до 9,42 % (табл. 3.1). Содержание С сокращается в 1,7 раза, N — в 1,4 раза, H — 1,5 раза (табл. 3.2).

Теплотворная способность ОСВ свежего выхода и малых сроков хранения сопоставима с теплотой сгорания традиционных низкокалорийных видов топлива, таких как бурый уголь (15 – 25 МДж/кг) [70, 71], торф [72, 73, 74] и древесная щепа (10 МДж/кг) [75]. Это позволяет предполагать **целесообразность утилизации ОСВ свежего выхода и малых сроков хранения (1–2 года) термическими методами**. Теплотворная способность осадков длительных сроков хранения (10 лет и более) **недостаточна** для их эффективной утилизации термическими методами.

В процессе хранения ОСВ величина водородного показателя (рН) незначительно изменяется в сторону увеличения кислотности. Концентрация хлорид-ионов сокращается в 2,5 раза, сульфат-ионов — в 1,87 раза.

При медленной биодеструкции ОСВ в естественных условиях в илонакопителе протекает процесс минерализации соединений фосфора с образованием как водорастворимых форм, например, гидрофосфата кальция (CaHPO_4), так и труднорастворимых соединений. Как следствие, часть фосфора вымывается с фильтрационными водами. Содержание фосфат-ионов в подвижной форме в 10–15-летних ОСВ сократилось на треть по сравнению с ОСВ свежего выхода, но осталось на относительно высоком уровне. Содержание общего фосфора снизилось в 2 раза, но осталось выше 2 % сух. вещ., что считается достаточным для производства фосфорных удобрений [76]. Это позволяет предполагать о **возможности использования ОСВ 10–15-летнего срока хранения в качестве почвогрунта для технической и/или биологической рекультивации**, при условии обеспечения безопасности осадков для геосферных оболочек.

Токсичность ОСВ свежего выхода и накопленных ОСВ определяли по содержанию ТМ при попадании в почву: высокоопасных ТМ I класса

опасности (кадмий, ртуть, свинец, цинк), умеренноопасных ТМ II класса опасности (никель, медь) и малоопасному ТМ III класса опасности (марганец) [ГОСТ 70218-2022]. Результаты определения содержания ТМ в валовой форме в ОСВ разных сроков хранения представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 — Содержание ТМ в валовой форме в ОСВ разных сроков хранения

ТМ	Единицы измерения	ОСВ свежего выхода	ОСВ накопленные, срок хранения 1–3 года	ОСВ накопленные, срок хранения 10–15 лет	ПДК / ОДК ТМ в почве [СанПиН 1.2.3685-21]
Cd	мг/кг сух.вещ.	24 ± 7	25 ± 7	10 ± 3	/0,5 [*] ; 1,0 ^{**} ; 2,0 ^{***}
Cu	мг/кг сух.вещ.	309 ± 93	324 ± 97	223 ± 67	/33,0 [*] ; 66 ^{**} ; 132 ^{***}
Mn	мг/кг сух.вещ.	760 ± 253	1660 ± 553	1750 ± 583	1500/
Ni	мг/кг сух.вещ.	193 ± 58	208 ± 62	198 ± 59	/20,0 [*] ; 40,0 ^{**} ; 80,0 ^{***}
Pb	мг/кг сух.вещ.	42 ± 13	52 ± 16	34 ± 10	/32,0 [*] ; 65 ^{**} ; 130 ^{***}
Zn	мг/кг сух.вещ.	1957 ± 587	2062 ± 619	909 ± 273	/55,0 [*] ; 110 ^{**} ; 220 ^{***}
Hg	мг/кг сух.вещ.	0,063 ± 0,019	0,022 ± 0,006	0,016 ± 0,005	2,1/

* 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

Значения, выделенные **жирным шрифтом**, превышают ПДК/ОДК

ОСВ свежего выхода содержат концентрации ТМ, превышающие предельно допустимые; исключение составляют концентрации Mn и Hg. В процессе хранения в открытом илонакопителе в течение 10–15 лет происходит увеличение концентрации Mn; концентрация Ni остаётся практически неизменной, а концентрации остальных исследуемых металлов снижаются, что объясняется вымыванием подвижных форм металлов [77]. Накопление Mn в ОСВ происходит вследствие его низкой подвижности. Вероятнее всего, с течением времени марганец окисляется до диоксида MnO₂, обладающего низкой растворимостью [78]. В ОСВ 10–15-летнего срока хранения концентрации Cd, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn превышают нормативные уровни, что говорит о необходимости обезвреживания осадков перед утилизацией в качестве технического грунта.

3.2 Исследование процессов и продуктов термической деструкции осадков сточных вод

Проведённый анализ (см. раздел 3.1) теплотворных характеристик осадков сточных вод позволил выдвинуть предположение о целесообразности утилизации ОСВ свежего выхода и малых сроков хранения (1–3 года) термическими методами. Анализ научно-технической литературы показал (см. раздел 1.4), что в настоящее время наиболее распространёнными и технологически отработанными термическими методами утилизации ОСВ являются сжигание и пиролиз.

Для обоснования выбора метода и режимов термической утилизации осадков сточных вод исследовали процессы термической деструкции ОСВ при сжигании и пиролизе с помощью синхронного термического анализа (СТА) в среде воздуха и инертного газа (аргона). Данное исследование позволило решить следующие задачи:

- 1) Определение оптимальных условий проведения сжигания и пиролиза ОСВ;
- 2) Определение тепловых потоков при обезвоживании и деструкции ОСВ;
- 3) Определение количества тепловой энергии, выделяемой при сжигании и пиролизе ОСВ, для установления возможности проведения процесса в автотермическом режиме.

СТА позволил определить изменения массы образцов и количества выделяемого / поглощаемого тепла при изменении температуры окружающей среды 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 3.4.

Таблица 3.4 — Номенклатура образцов ОСВ, исследованных методом СТА

Описание образца	№ образца	
	Влажные ОСВ	ОСВ, высушенные до постоянной массы при температуре 105°C
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

3.2.1 Термическая деструкция в атмосфере воздуха

Результаты СТА влажных и высушенных до постоянной массы образцов ОСВ в атмосфере воздуха представлены на рисунках 3.1 – 3.6. Результаты анализа данных, полученных при СТА в атмосфере воздуха, представлены в таблице 3.5.

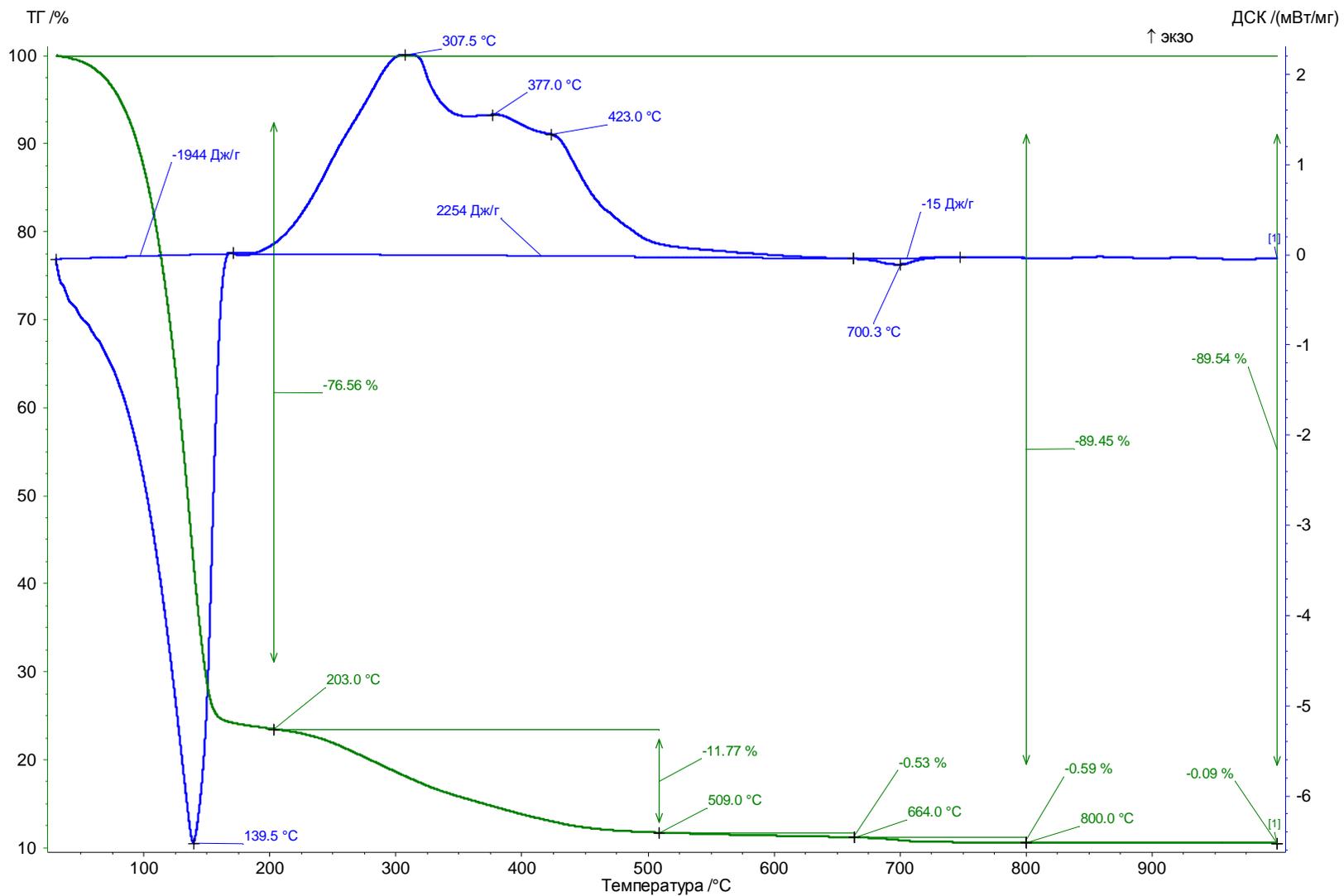


Рисунок 3.1 — Образец 1.1, кривые ТГ и ДСК в воздушной атмосфере

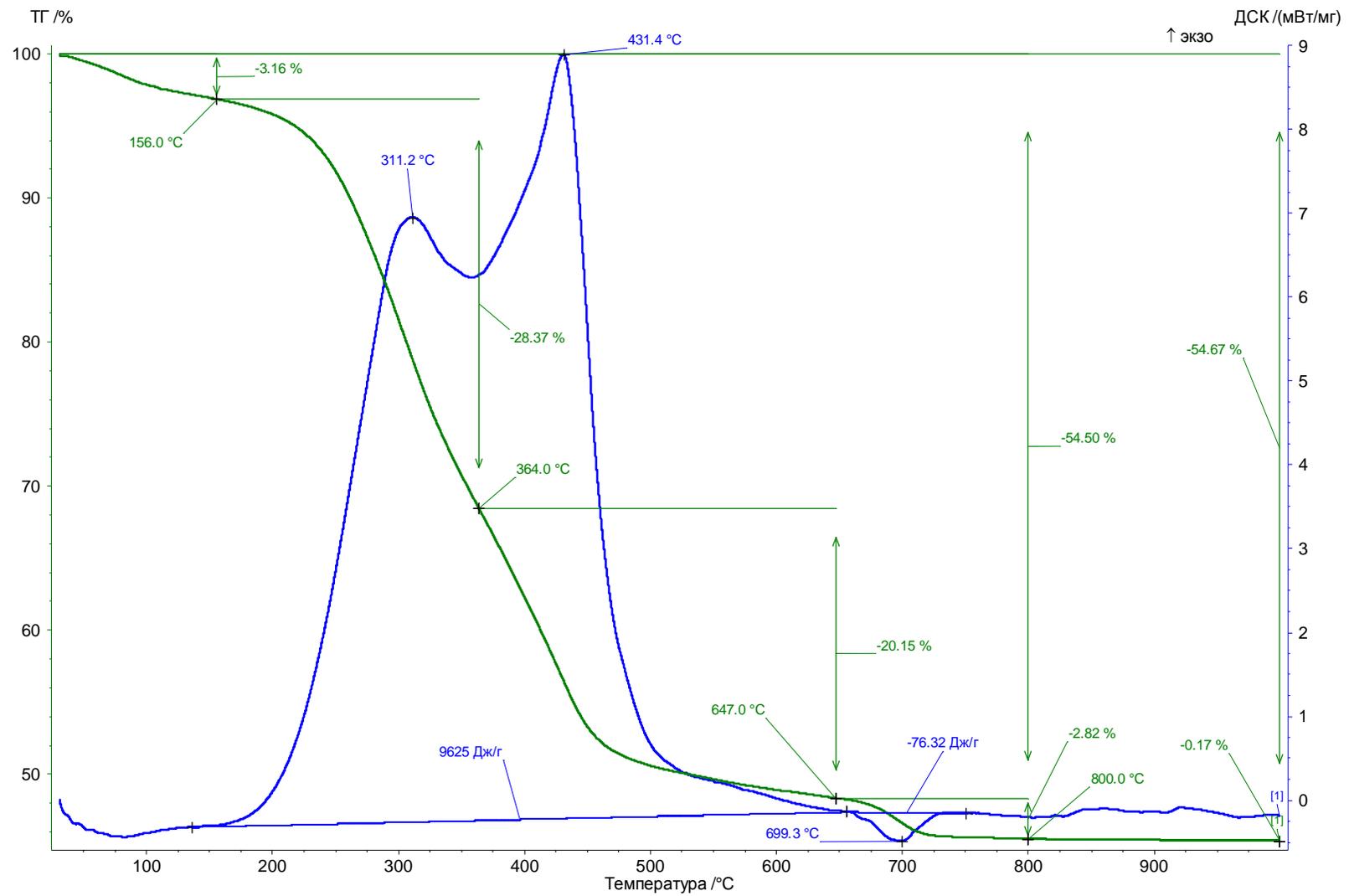


Рисунок 3.2 — Образец 1.2, кривые ТГ и ДСК в воздушной атмосфере

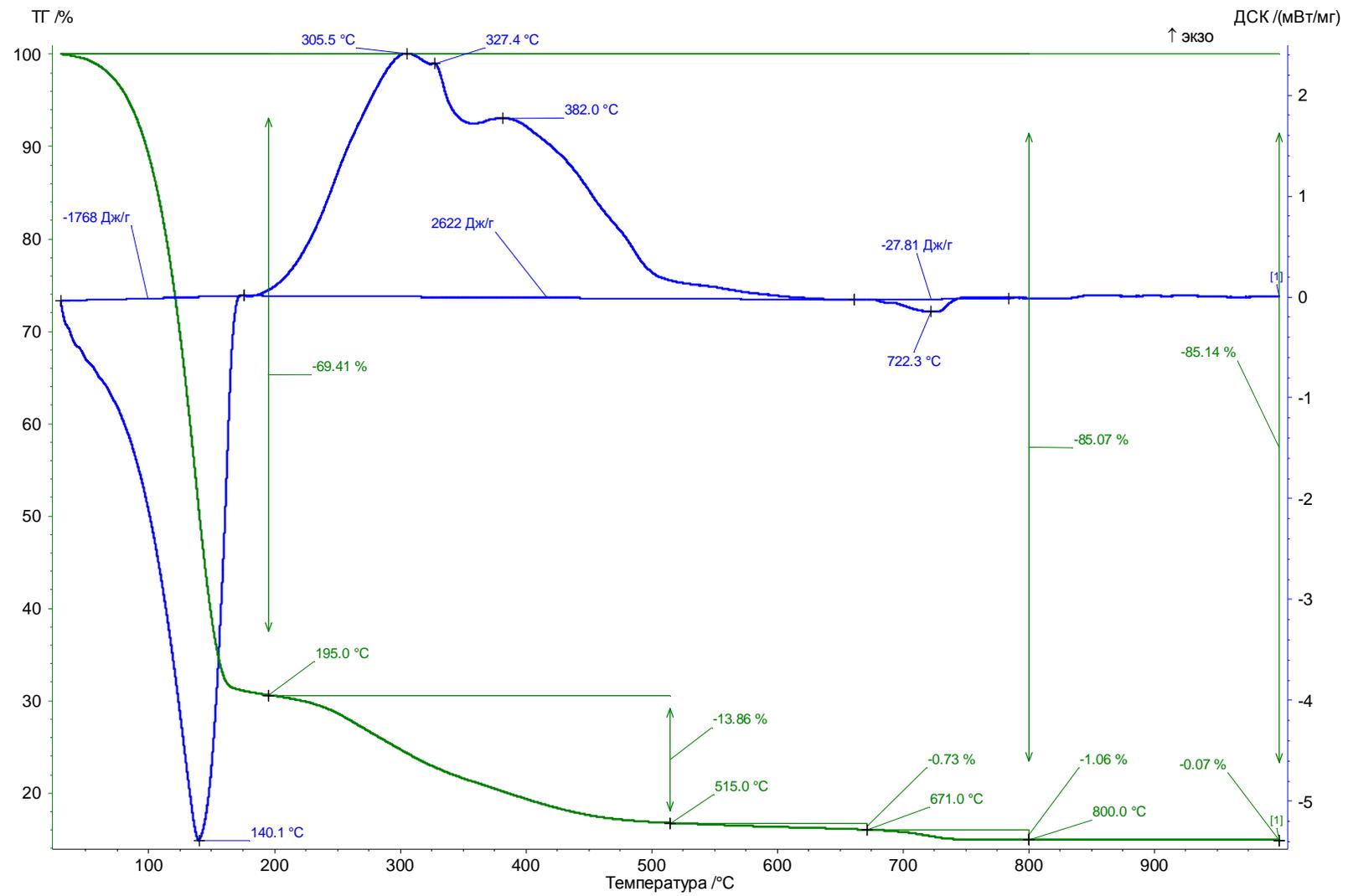


Рисунок 3.3 — Образец 2.1, кривые ТГ и ДСК в воздушной атмосфере /мг

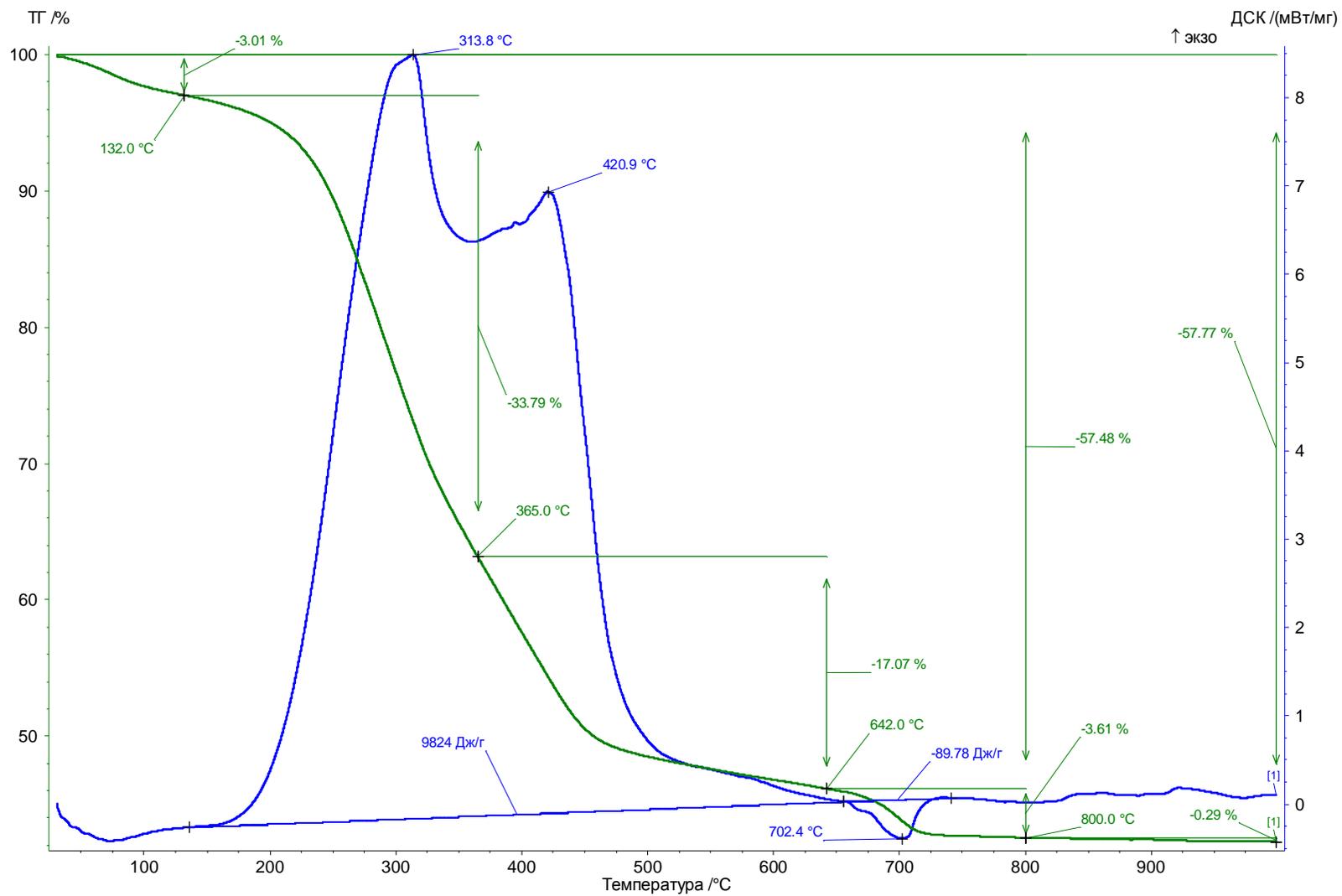


Рисунок 3.4 — Образец 2.2, кривые ТГ и ДСК в воздушной атмосфере

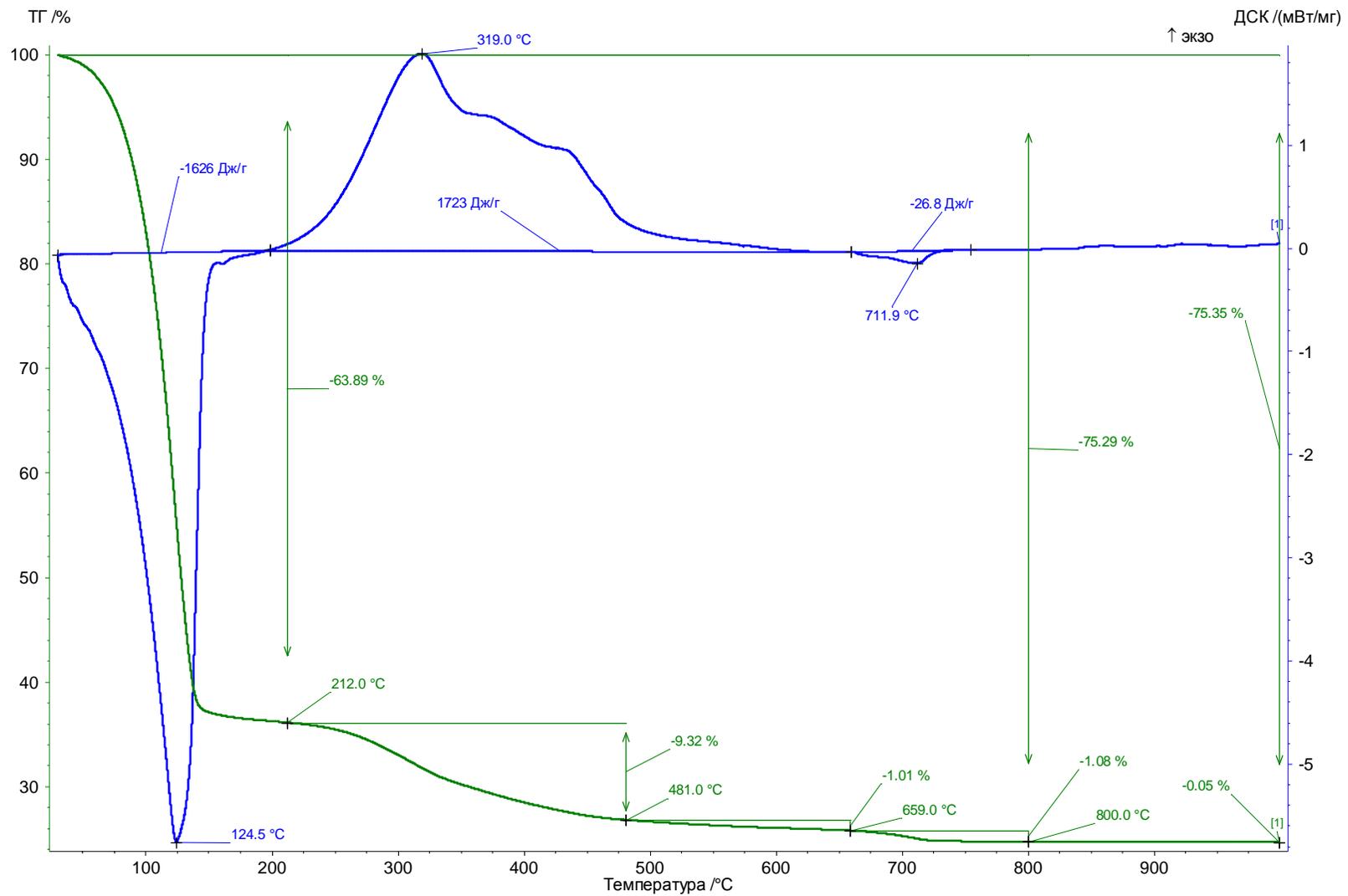


Рисунок 3.5 — Образец 3.1, кривые ТГ и ДСК в воздушной атмосфере

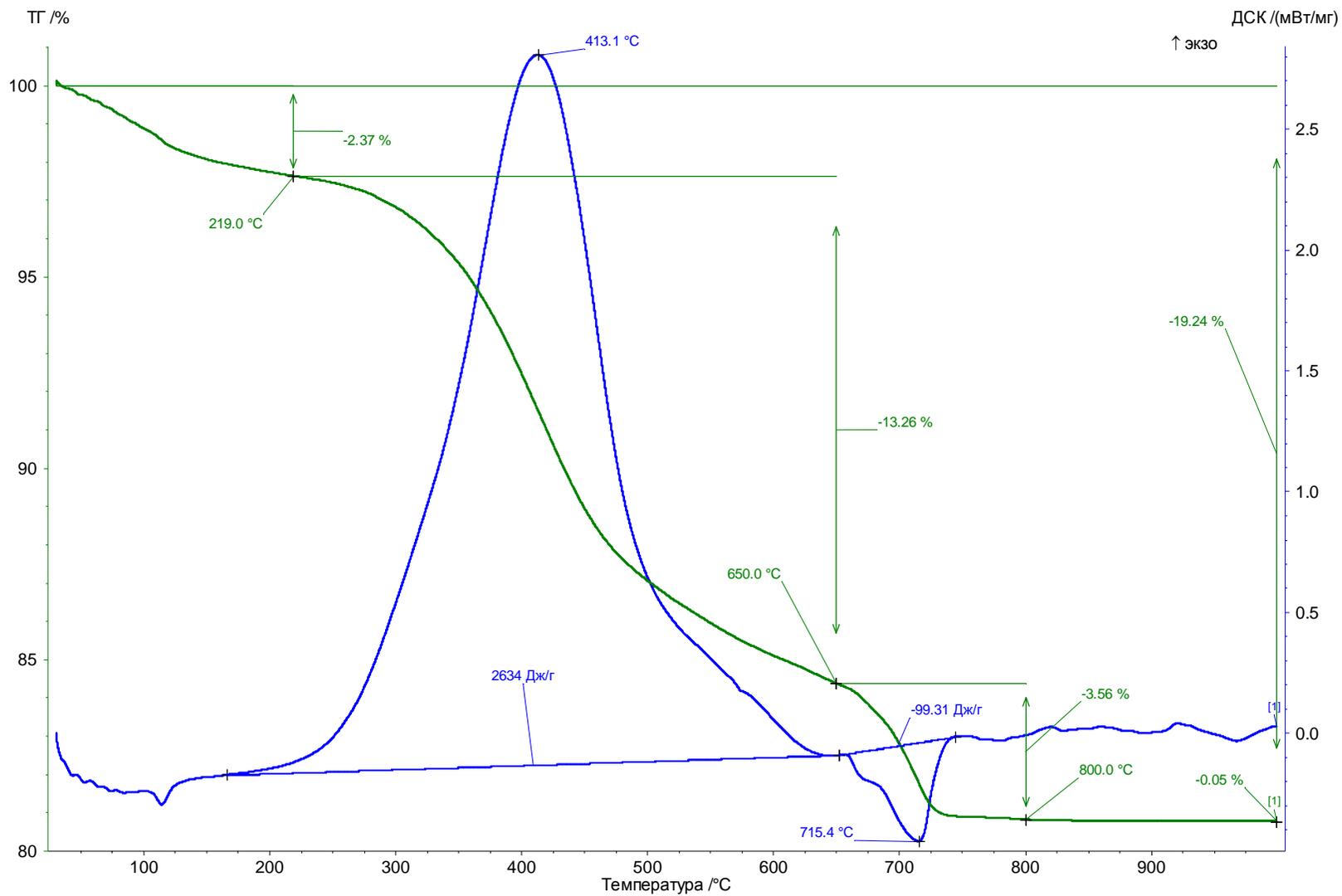


Рисунок 3.6 — Образец 3.2, кривые ТГ и ДСК в воздушной атмосфере

Таблица 3.5 — Термические характеристики образцов ОСВ в среде воздуха

№ 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		
Влажные образцы											
1.1	25 – 165 эндопик	76,56	+1944	203 – 509 экзопики	11,77	-2254	665 – 725 эндопик	1,12	+15	89,45	-295,00
2.1	25 – 175 эндопик	69,41	+1768	195 – 630 экзопики	13,86	-2622	671 – 750 эндопик	1,79	+27,81	85,07	-826,19
3.1	25 – 150 эндопик	63,89	+1626	212 – 620 экзопики	9,32	-1723	659 – 730 эндопик	2,09	+26,8	75,29	-70,20
Высушенные образцы											
1.2	25 - 156	3,16		156 – 364 экзопик 364 – 647 экзопик	48,52	-9625	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	652 – 740 эндопик	3,61	+89,78	57,48	-9734,22
3.2	25 - 219	2,37		219 – 650 экзопик	13,26	-2634	650 – 740 эндопик	3,56	+99,31	19,19	-2534,69

Анализ результатов СТА в среде воздуха показал, что процесс деструкции ОСВ характеризуется несколькими экзо- и эндоэффектами. Разложение обезвоженных образцов происходит в три этапа: на первом этапе в интервале температур 25 – 175° С происходит удаление воды, на втором — до 630° С протекают процессы окисления и горения органических веществ. Общая потеря массы образцов ОСВ сроком хранения 0, 1–3 и 10–15 лет составляет 89,45%, 85,07%, 75,29% соответственно. При полном сжигании обезвоженных образцов со сроком хранения 0, 1–3 и 10–15 лет образуется 10,55%, 14,93%, 24,71% золы соответственно. 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 исследования свидетельствует о целесообразности предварительной сушки ОСВ. Установлено (см. таблицу 3.5), что **процесс сжигания энергоэффективен**: даже при сжигании влажных ОСВ свежего выхода их высушивание требует меньше тепла (1944 Дж/г), чем выделяется на этапе сжигания (2254 Дж/г). Таким образом, процесс сжигания может быть организован в автотермическом режиме, а излишки тепловой энергии могут быть утилизированы в системах центрального отопления или для генерации электричества.

3.2.2 Термическая деструкция в атмосфере инертного газа

Результаты СТА влажных и высушенных до постоянной массы образцов ОСВ в атмосфере аргона представлены на рисунках 3.7 – 3.12. Результаты анализа данных, полученных при СТА в атмосфере аргона, представлены в таблице 3.6.

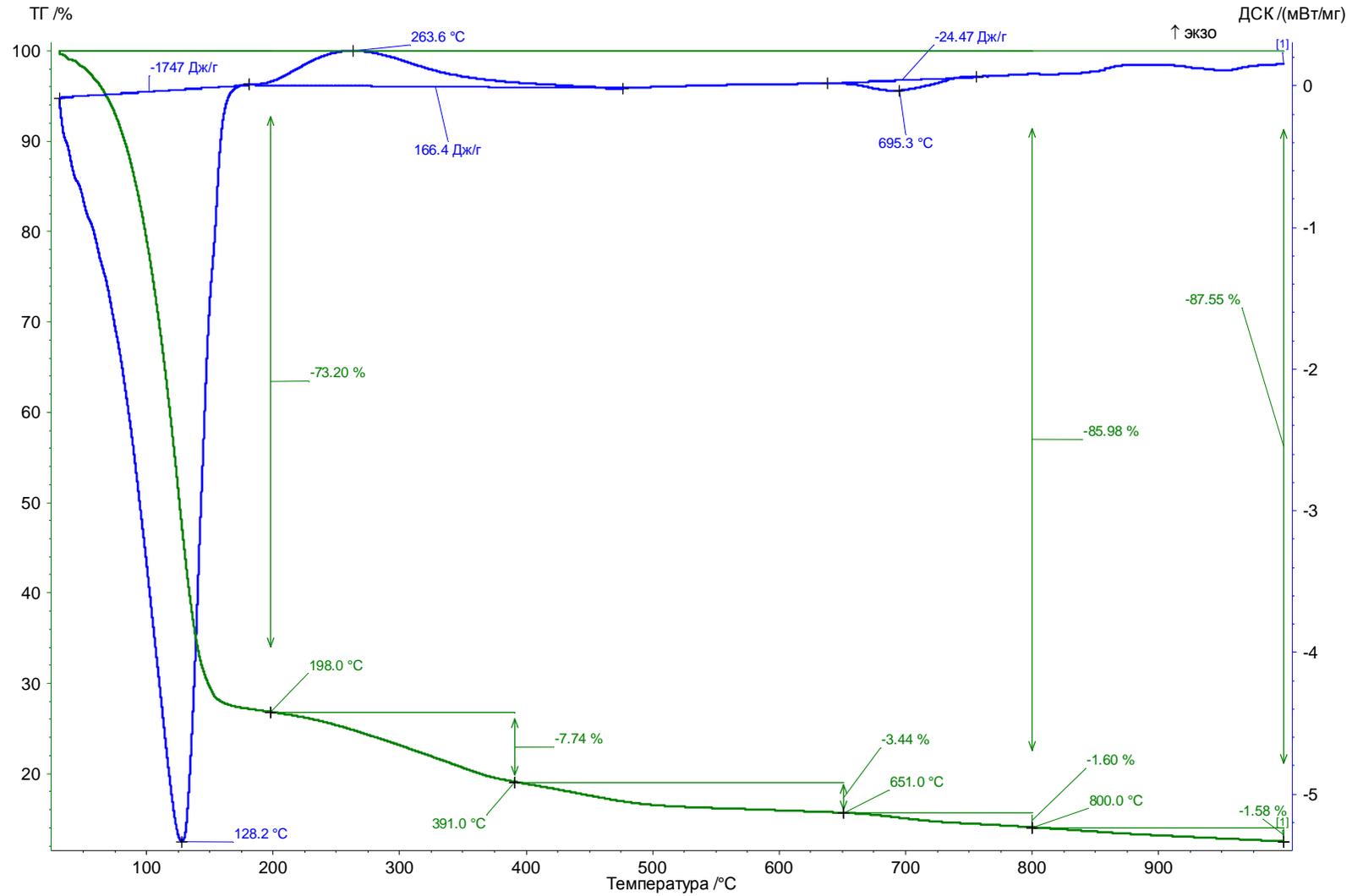


Рисунок 3.7 — Образец 1.1, кривые ТГ и ДСК в атмосфере аргона

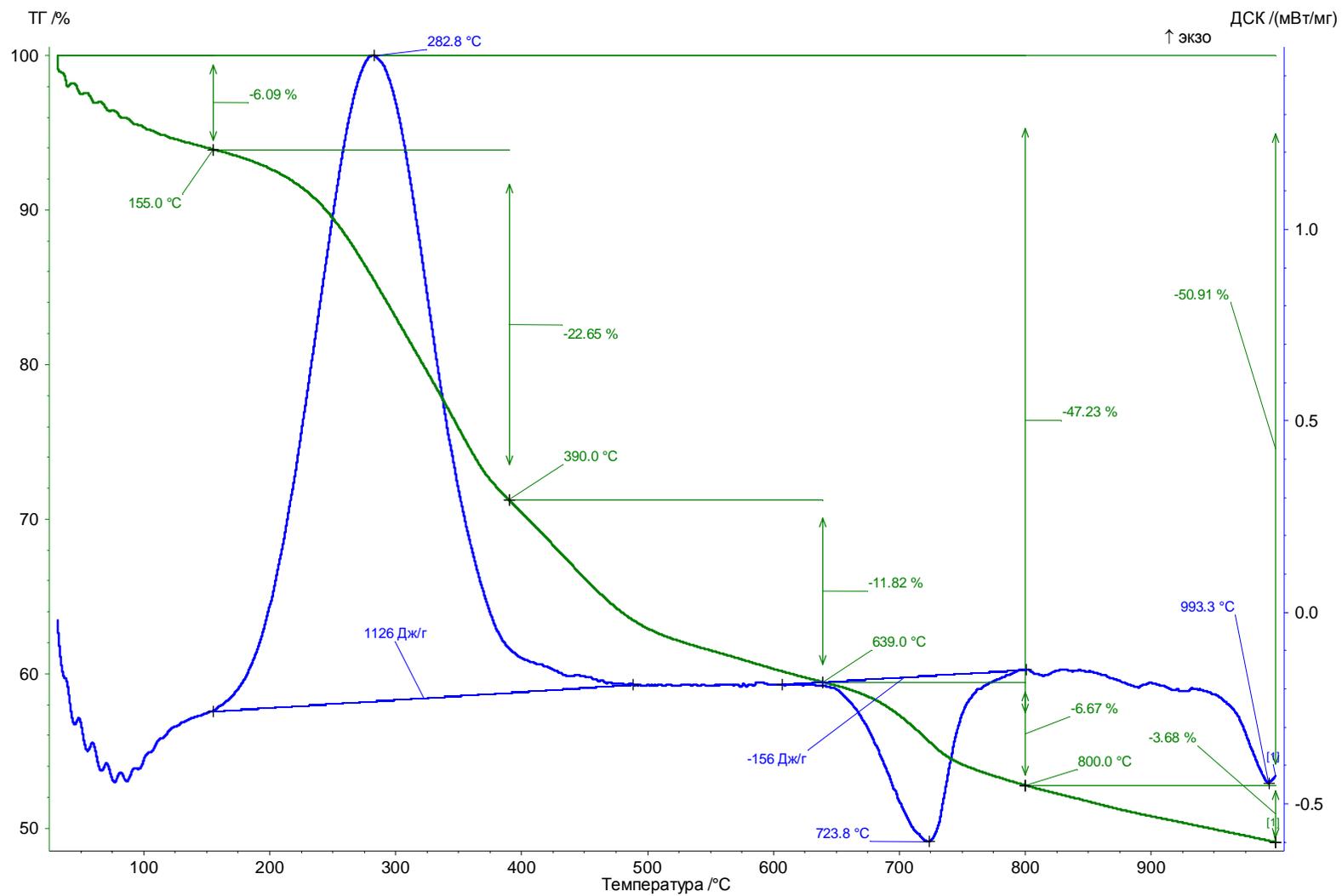


Рисунок 3.8 — Образец 1.2, кривые ТГ и ДСК в атмосфере аргона

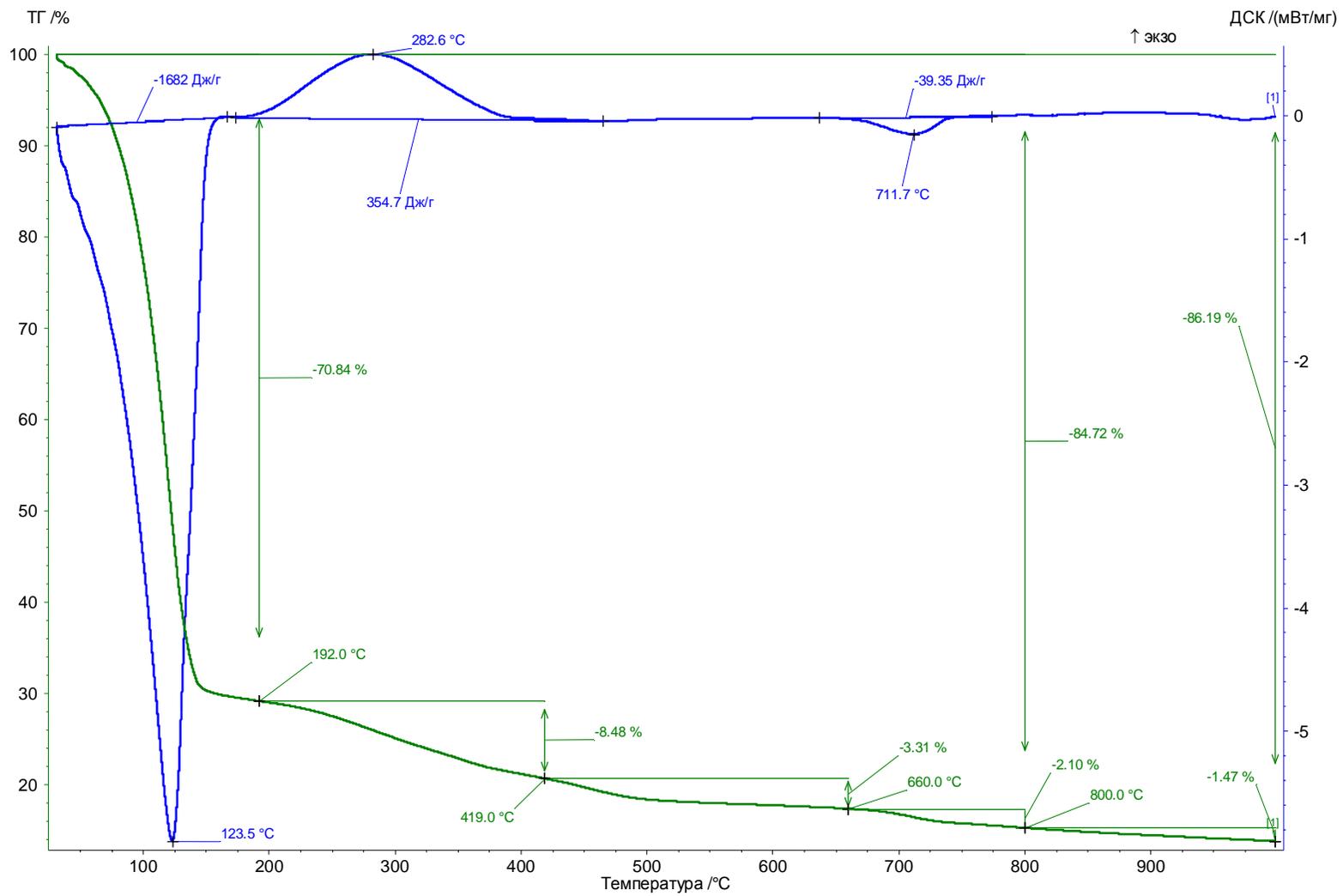


Рисунок 3.9 — Образец 2.1, кривые ТГ и ДСК в атмосфере аргона

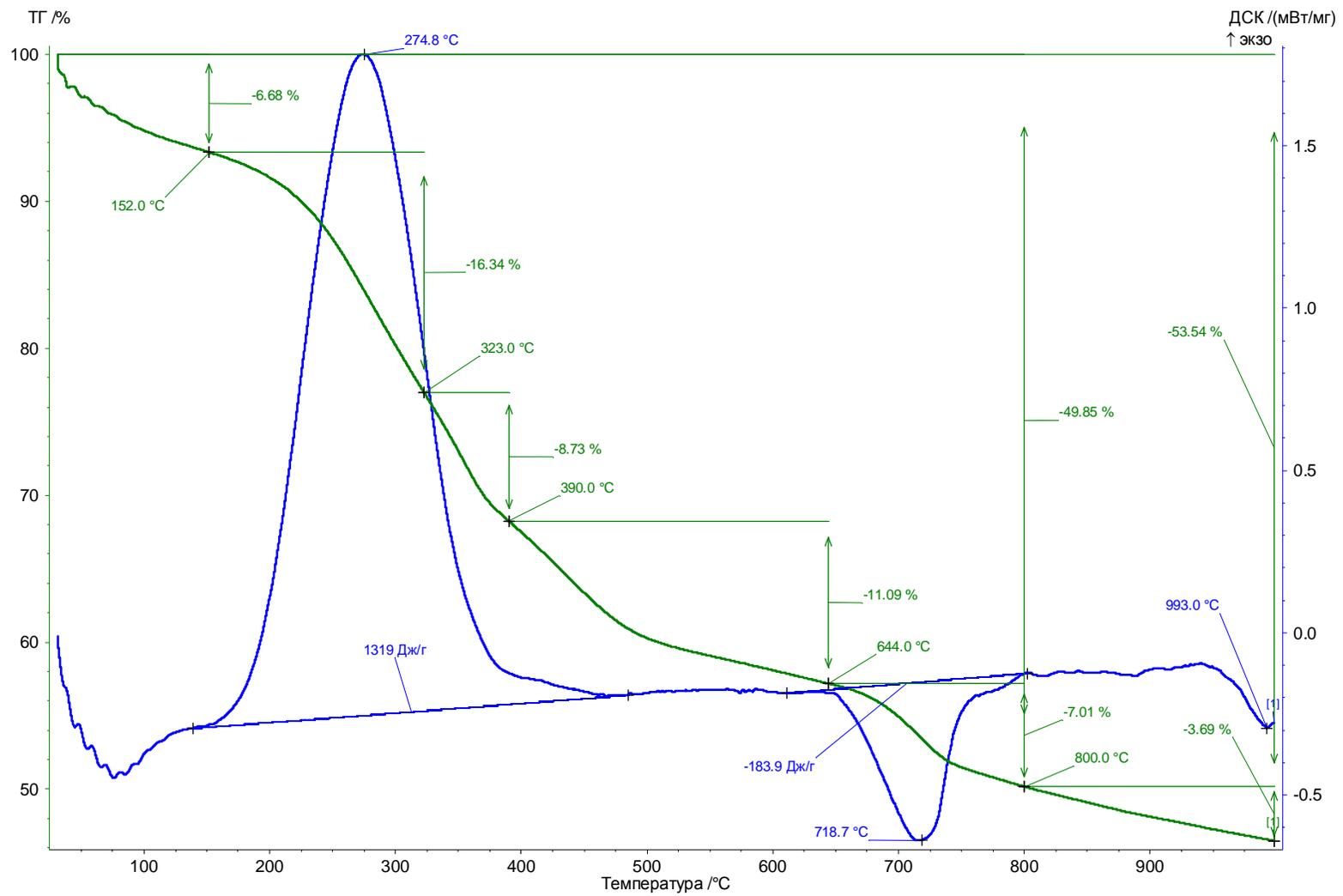


Рисунок 3.10 — Образец 2.2, кривые ТГ и ДСК в атмосфере аргона

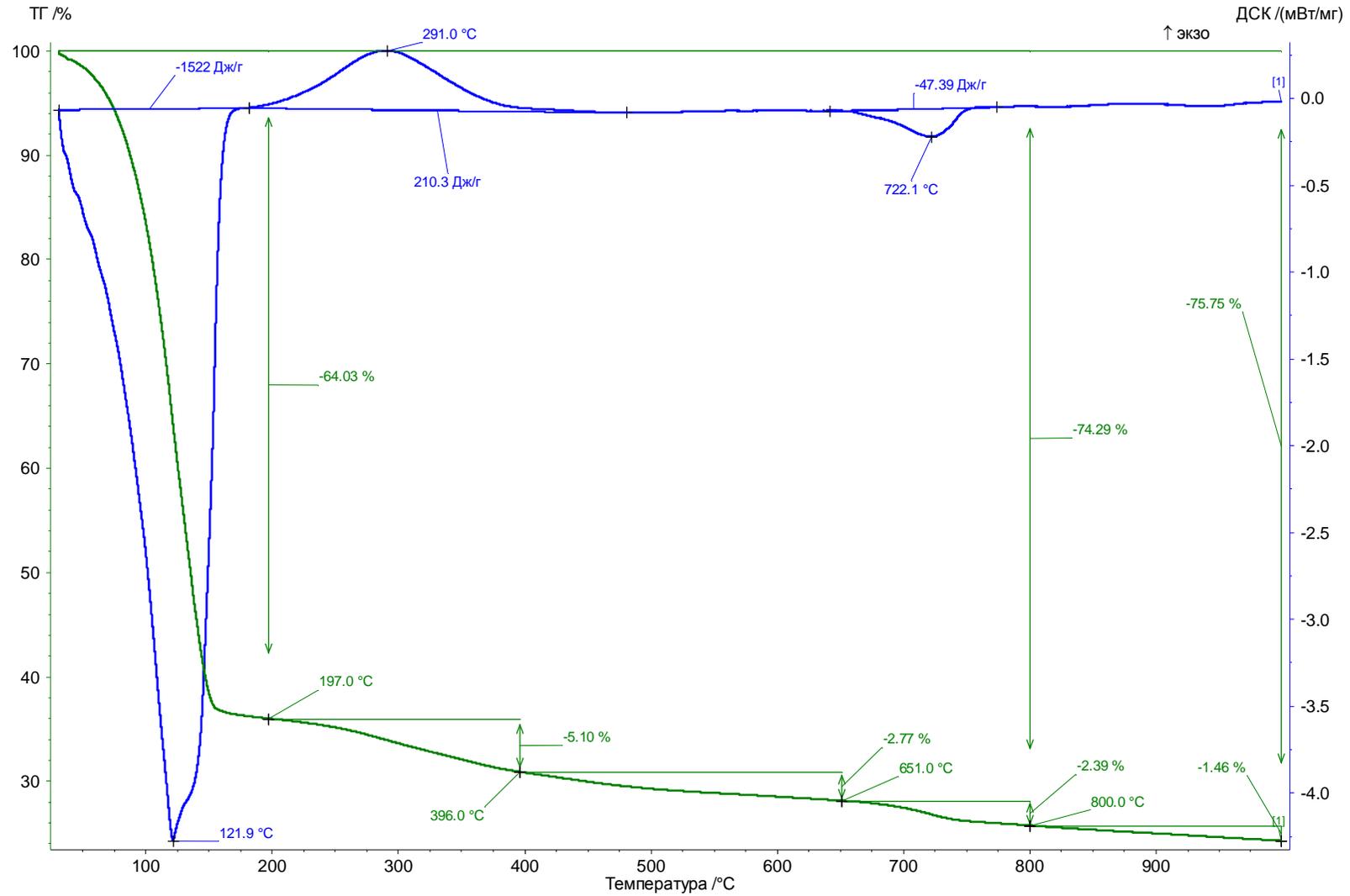


Рисунок 3.11 — Образец 3.1, кривые ТГ и ДСК в атмосфере аргона

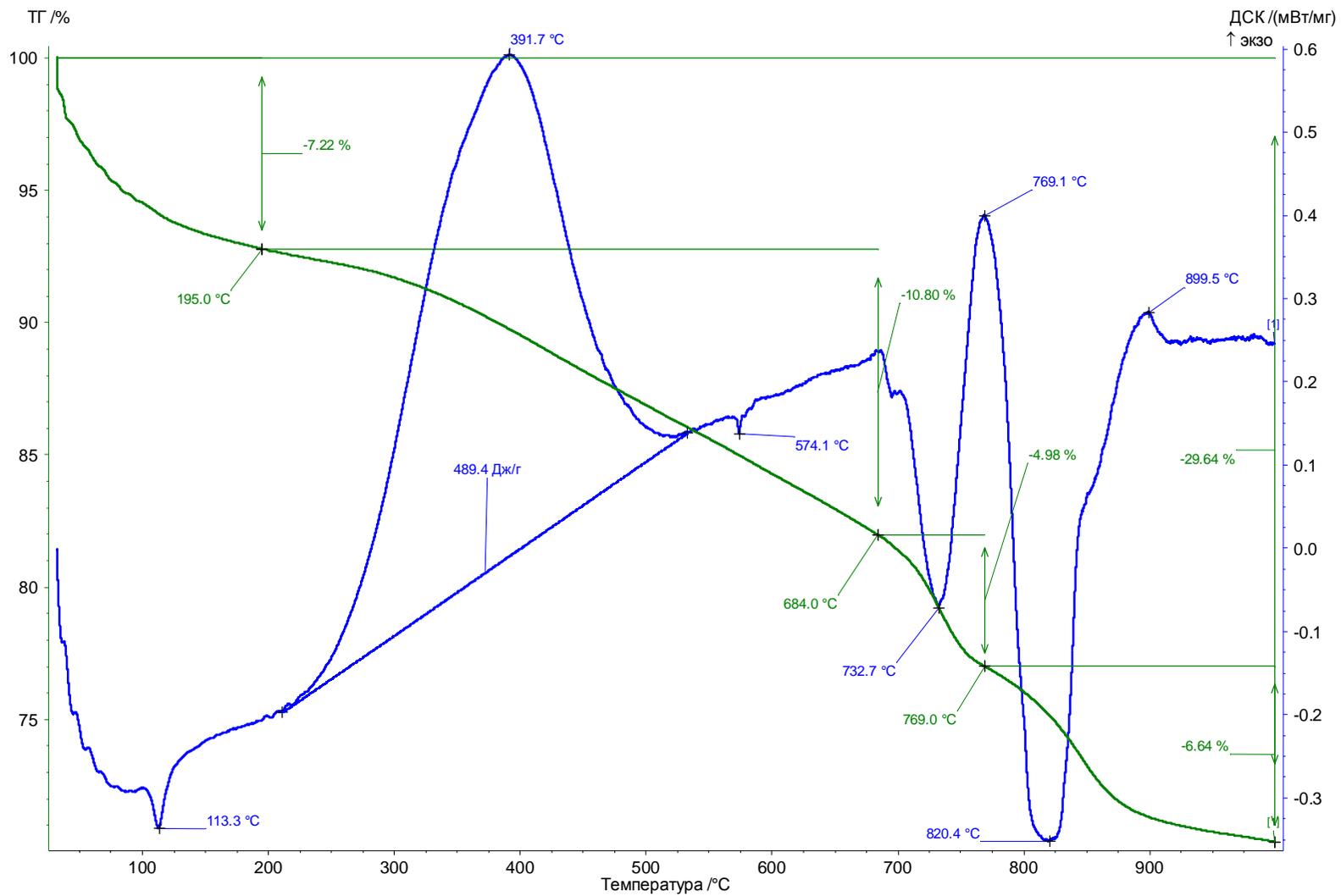


Рисунок 3.12 — Образец 3.2, кривые ТГ и ДСК в атмосфере аргона

Таблица 3.6 — Термические характеристики образцов ОСВ в среде 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		
Влажные образцы											
1.1	25 – 175 эндопик	73,20	+1747	198 – 391 экзопик	7,74	-166,4	650 – 740 эндопик	1,60	+24,47	85,98	+1605,07
2.1	25 – 160 эндопик	70,84	+1682	192 – 419 экзопик	8,48	-354,7	660 – 740 эндопик	2,10	+39,35	84,72	+1366,65
3.1	25 – 175 эндопик	64,03	+1522	197 – 396 экзопик	5,10	-210,3	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	639 – 800 эндопик	6,67	+156	47,23	-970
2.2	25 – 152	6,68		152 – 390 экзопик	25,07	-1319	644 – 800 эндопик	7,01	+183,9	49,85	-1135,1
3.2	25 - 195	7,22		200 – 500 экзопик	10,80	-489,4	700 – 760 эндопик	4,98		23,00	-489,4

Анализ результатов СТА в среде аргона показал, что процесс деструкции ОСВ характеризуется несколькими экзо- и эндоэффектами. Разложение обезвоженных образцов так же, как и при сжигании, происходит в три этапа: на первом этапе в интервале температур 25 °С – 175° С происходит испарение воды. На втором этапе происходит деструкция и карбонизация образца, в интервале температур 190 °С – 400 °С наблюдается экзопик: именно при этих температурах происходит пиролитическая деструкция ОСВ. Протекание экзотермических реакций с выделением тепла при деструкции ОСВ в инертной среде может быть обусловлено взаимодействием продуктов пиролиза, формированием более прочных химических соединений. Например, в работе [55] показано, что при пиролизе белков, жиров и углеводов возможно формирование сложных конденсированных ароматических структур, сопровождаемое выделением энергии, т.е. протеканием экзотермических реакций. В интервале температур 650 °С – 750 °С наблюдается небольшой эндопик, связанный, по-видимому, с разложением части неорганических веществ ОСВ (например, алюмосиликатов, фосфатов, карбонатов, таких как CaCO_3 , в присутствии глинистых веществ). Основной процесс деструкции обезвоженных ОСВ протекает в интервале температур 200 °С – 450 °С, суммарный тепловой поток (поглощаемое тепло) составляет от +1605 Дж/г для ОСВ свежего выхода до +1359 Дж/г для ОСВ со сроком хранения 10–15 лет. Основные затраты тепла связаны с десорбцией воды. В инертной среде при деструкции ОСВ свежего выхода и сроком хранения до года выделяются пиролизные газы — углеводороды C_1 – C_4 , водород, CO [79, 80]. Эти газы обладают высокой теплотворной способностью [81, 82] и могут быть использованы в качестве топлива для поддержания температуры в печи пиролиза или для сушки обезвоженных ОСВ.

Для высушенных ОСВ основной процесс деструкции протекает в интервале температур 220 °С – 550 °С, потеря массы при этом составляет 29 – 31% для ОСВ сроком хранения до 3 лет, 19% — для ОСВ сроком хранения

10–15 лет. Установлено (см. таблицу 3.6), что при пиролизе влажных ОСВ свежего выхода их высушивание требует 1747 Дж/г тепловой энергии, в то время как на этапе пиролиза выделяется 166 Дж/г тепла. Поэтому проведение пиролиза в автотермическом режиме возможно только при условии утилизации энергонасыщенных пиролизных газов в качестве топлива для сушки обезвоженных ОСВ и частично для нагрева пиролизного реактора.

Сравнение потери массы высушенного образца ОСВ (образец 1.2) при проведении его термической деструкции в интервале температур 25 – 550° С на воздухе и в инертной атмосфере (50% и 38% соответственно) позволяет предположить, что при пиролизе ОСВ на поверхности неорганической составляющей формируется пироуглерод [83], составляющий 12%–14% от массы твёрдого пиролизного остатка (пиролизата). Это свойство пиролизата ОСВ позволяет предположить, что он обладает сорбционными свойствами и может быть использован в качестве сорбционного материала, например, при восстановлении нарушенных территорий.

3.2.3 Исследование свойств твёрдых продуктов сжигания и пиролиза осадков сточных вод

В процессе термической обработки ОСВ методами сжигания и пиролиза образуются вторичные твёрдые отходы — зольный остаток и пиролизат, соответственно. Для анализа их токсикологических свойств из ОСВ свежего выхода были наработаны в лабораторной муфельной печи при установленных при помощи СТА оптимальных температурных режимах (4 ч выдержки при 550° С — сжигание, 2 ч выдержки при 450° С — пиролиз) партии золы и пиролизата. Результаты исследований ТМ в валовой и подвижной форме в золе сжигания ОСВ и в пиролизате ОСВ представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 — 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.		
	В золе сжигания ОСВ	В пиролизате ОСВ	ПДК / ОДК ТМ в почве [СанПиН 1.2.3685-21]	В золе сжигания ОСВ	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

Значения, выделенные **жирным шрифтом**, превышают ПДК/ОДК

В золе сжигания ОСВ происходит накопление тяжёлых металлов, что говорит о необходимости её детоксикации путем связывания ТМ в малорастворимые соединения, а также применения методов безопасного удаления зольных остатков. Содержание подвижных форм Cu, Mn и Ni в золе превышает нормативно допустимый уровень для почв. Мелкодисперсность золы обуславливает необходимость её обработки с использованием связующего методами брикетирования, прессования или гранулирования, перед транспортировкой с целью дальнейшей утилизации. Такая обработка с применением специального оборудования (прессов, брикетировочных машин, грануляторов) повышает стоимость утилизации ОСВ посредством сжигания.

Как видно из представленных в таблице 3.7 данных, в пиролизате содержание ТМ как в валовой, так и в подвижной форме ниже, чем в золе

сжигания ОСВ. При этом в пиролизате значительно снижается содержание ТМ в подвижной форме по сравнению с золой, что обуславливает его более высокую экологическую безопасность.

Проведённые исследования токсикологических свойств конечных твёрдых продуктов термической обработки ОСВ методами сжигания и пиролиза показали, что *более безопасным для окружающей среды является пиролизат*, что также подтверждают работы других исследователей [84].

3.2.4 Расчёт материальных и энергетических балансов процессов сушки, пиролиза и сжигания осадков. Оценка энергоэффективности сжигания и пиролиза осадков сточных вод

Для проведения сравнительной оценки энергоэффективности процессов сжигания и пиролиза ОСВ были проведены расчёты материального и теплового баланса, технологические расчеты процессов сушки и термической деструкции ОСВ в печах ретортного типа производительностью 4 т/ч¹ по обезвоженному ОСВ с содержанием влаги 70%.

Синхронным термическим анализом образцов ОСВ свежего выхода в атмосфере аргона, результаты которого представлены в разделе 3.2.2, установлено, что при температуре 500 °С – 600 °С образец ОСВ с влажностью 10% теряет 42% массы, соответственно 58% массы образца составляет пиролизат.

Пиролизный газ, образующийся при деструкции ОСВ в среде аргона и составляющий 42% массы образца осадков, содержит конденсируемые углеводороды с температурой кипения до 400 °С и неконденсируемые газы, обладающие высокой теплотворной способностью. По литературным данным содержание конденсируемой фракции в пиролизных газах деструкции ОСВ составляет 35–40% масс.

¹ Выбранная производительность обусловлена двумя причинами: 1) фактический объём ОСВ, образующийся на БОС г. Перми; 2) стандартная максимальная производительность реакторов для сушки, сжигания и пиролиза, ограниченная размерами морского 40-футового контейнера.

ОСВ содержит соединения серы, и при пиролизе происходит деструкция этих соединений с образованием сероводорода, меркаптанов, которые поступают в газовую фазу — пиролизный газ.

Для снижения содержания сероводорода в пиролизных газах предлагается добавлять в ОСВ негашёную известь. Химизм процесса описывается следующими формулами:



В результате протекающих процессов образуется труднорастворимое нелетучее соединение — сульфид кальция. В 1 т сухого вещества ОСВ содержится 30 кг серосодержащих соединений в пересчете на серу. Для связывания серы необходимо 52,5 кг CaO / 1 т ОСВ (с.в.). В технической негашеной извести первого сорта содержится 90% CaO. Расход негашёной извести для связывания S составит 58,33 кг / 1 т ОСВ (с.в.).

Материальный баланс процесса сушки и пиролиза ОСВ свежего выхода представлен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 — Материальный баланс процесса сушки и пиролиза ОСВ свежего выхода

Вход		Выход	
Сушка			
Материальный поток	Расход, кг/ч	Материальный поток	Выход, кг/ч
ОСВ обезвоженные, влажность 70%	4000	ОСВ высушенные, влажность 10%	1200
		Потери, 10%	133
		Водяной пар	2667
Итого	4000	Итого	4000
Пиролиз			

Вход		Выход	
ОСВ высушенные, влажность 10%, в том числе сера, вода ОСВ (с.в.)	1200	Пиролизат, в том числе	715
	36	Потери	54
	120		
	1080		
Негашёная известь, техн.	63	Пиролизные газы, в том числе водяной пар, жидкое топливо, неконденсируемые пиролизные газы	494 120 150 224
Итого	1263	Итого	1263

Исходные данные и основные результаты расчётов энергетического баланса процессов сушки, сжигания и пиролиза ОСВ представлены ниже.

Исходные данные для расчёта:

- ✓ производительность установки 4000 кг/ч по обезвоженному ОСВ (G_1);
- ✓ влажность обезвоженного ОСВ (W_1) 70%;
- ✓ состав ОСВ в пересчете на сухое вещество (масс. %) С – 28,54, Н – 3,71, S – 3,0, N – 2,53, O – 15,93;
- ✓ зольность – 50 %;
- ✓ высшая теплота сгорания (с.в.) 4697,27 кДж/кг (1121,71кКал/кг).

Основными аппаратами установки являются реактор для сушки ОСВ (барабанная вращающаяся сушилка) и реактор пиролиза (барабанная вращающаяся печь ретортного типа).

Энергетический баланс процесса сушки механически обезвоженных ОСВ

Исходные данные — температура:

- греющие газы 600 °С – 700 °С ;
- выходящие газы 150°С;
- высушенные ОСВ 80 °С.

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_{исп} + Q_m + Q_n + Q_{\Gamma}, \text{ где}$$

Q_1 — тепло влажного материала;

Q_2 — тепло с греющими дымовыми газами;

$Q_{исп}$ и Q_m — теплота, необходимая для испарения влаги и нагревания материала;

Q_n и Q_G — потери теплоты соответственно в окружающую среду и с отходящими газами.

Приход тепла в сушилку:

$$Q_1 = m_{OCB} \times C_{OCB} \times \Delta T + m_{H_2O} \times C_{H_2O} \times \Delta T$$

Суммарный расход теплоты в сушилке:

$$\Sigma Q_{расход} = Q_{исп} + Q_m + Q_n + Q_G$$

Расход теплоты (в кДж/ч) на испарение воды:

$$Q_{исп} = 4,19 M \times (595 + 0,49 t_G - t_1), \text{ где}$$

t_1 — начальная температура материала, °К.

t_G — температура отходящего газа (423 °К или 150 °С),

M — масса воды или пара

4,19 — коэффициент пересчёта кКал в кДж.

Тепло носителя — дымовых газов:

$$Q_2 = \Sigma Q_{расход} - Q_1 = 6\,797\,965 - 348\,400 = 6\,449\,565 \text{ кДж/час} = \mathbf{1791 \text{ кВт}}$$

Энергетический баланс процесса пиролиза высушенных ОСВ

Исходные данные:

- температура поступающего в реактор ОСВ (влажность 10%) 80 °С;
- высшая теплота сгорания ОСВ (с.в.) 15286 кДж/кг;
- теплоёмкость ОСВ (C_{OCB}) 2,0 кДж/(кг·К)
- теплоёмкость воды при 80 °С: $C_{вода} = 4,16$ кДж/(кг·К)
- теплоёмкость воды при 500 °С: $C_{вода2} = 2,57$ кДж/(кг·К)

Производительность реактора по загрузке – 1200 кг/ч; по выгрузке 690 кг/ч.

Выход продуктов:

- пиролизат – 715 кг/ч;
- пыль – 54 кг/ч;
- пиролизные газы – 494 кг/ч, в т.ч. неконденсируемые – 224 кг/ч;
- жидкое топливо – 150 кг/ч;
- влага – 120 кг/ч.

Теплоёмкость пиролизата $C_{пир.} = 0,83$ кДж/(кг·К)

Ориентировочный состав пиролизных газов (%):
CH₄ – 40, C₂H₆ -20, H₂ – 20, CO -5, CO₂ -7, C_mH_n - 6
Средняя теплоёмкость газов – 4,0 кДж/(кг·К)

Температура:

- греющих газов – 700 °С;
- отходящих газов – 400 °С;
- пиролизата – 500 °С;
- пиролизного газа – 600 °С.

Теплоёмкость жидкого топлива (средняя) $C_m = 2,0$ кДж/(кг·К)

Тепловой баланс

$$\Sigma Q_{\text{приход}} = \Sigma Q_{\text{расход}}$$

$$\Sigma Q_{\text{приход}} = Q_1 + Q_2, \text{ где}$$

Q_1 — тепло поступающего ОСВ,

Q_2 — тепло теплоносителя.

$$\Sigma Q_{\text{расход}} = Q_{\text{нагрев}} + Q_p + Q_{\text{пыль}} + Q_{\text{пир}} + Q_G, \text{ где}$$

$Q_{\text{нагрев}}$ — тепло, необходимое для нагрева ОСВ;

$Q_{\text{пир}}$ — тепло пиролизата,

Q_p — потери тепла стенками реактора,

Q_G — потери тепла с отходящими газами.

Суммарные затраты тепла:

$$\Sigma Q_{\text{расход}} = 3548134 \text{ кДж/ч}$$

Количество тепла, необходимого для проведения процесса пиролиза ОСВ – **тепло теплоносителя:**

$$Q_2 = Q_{\text{рас}} - Q_1 = 3548134 - 847200 = 2700934 \text{ кДж/ч} = \mathbf{750 \text{ кВт}}$$

Энергетический потенциал продуктов пиролиза

Проведенные расчеты показали, что для поддержания необходимых технологических параметров процесса термической деструкции ОСВ (сушка и пиролиз) необходимо $1791 + 750 = 2540$ кВт тепловой энергии. Оценим энергетический потенциал продуктов деструкции. В таблице 3.9 представлена энергоёмкость пиролизных газов.

Таблица 3.9 — Энергоёмкость пиролизных газов

Показатель	Теплотворная способность, кДж/кг лит. данные	Масса, кг	Количество тепла при сжигании, кДж/ч / кВт	Масса воздуха (вл.) для сжигания*, м ³ /ч /кг/ч
Неконденсируемые пиролизные газы	30 000	224	6720000 / 1867	2250 / 2910
Жидкая фракция	35 000	150	5250000 / 1458	1750 / 2270
Итого		374	11970000 / 3325	4000 / 5180

*Масса воздуха, необходимая для сжигания пиролизных газов и использования полученных дымовых газов для обогрева реакторов, рассчитана ориентировочно по эквиваленту мазута

Суммарная энергоёмкость пиролизных газов составляет 3325 кВт, для обеспечения технологического процесса необходимо 2540 кВт, избыток тепловой энергии при проведении процесса в заданном режиме составляет 780 кВт. Проведенные технологические расчеты показали, что предлагаемая технология утилизации ОСВ отвечает требованиям энергоэффективности и может быть реализована в автотермическом режиме.

Энергетический баланс процесса сжигания высушенных ОСВ

Расчёт энергетического баланса сжигания высушенных ОСВ выполнен по формулам, аналогичным расчёту пиролиза. Расчётом энергобаланса процесса сжигания ОСВ установлено, что при сжигании ОСВ **выделяемое тепло** составляет:

$$Q_{\text{приход}} - Q_{\text{расход}} = 16\,493\,160 - 2\,602\,366 = 13\,890\,794 \text{ кДж/ч} = 3858,5 \text{ кВт}$$

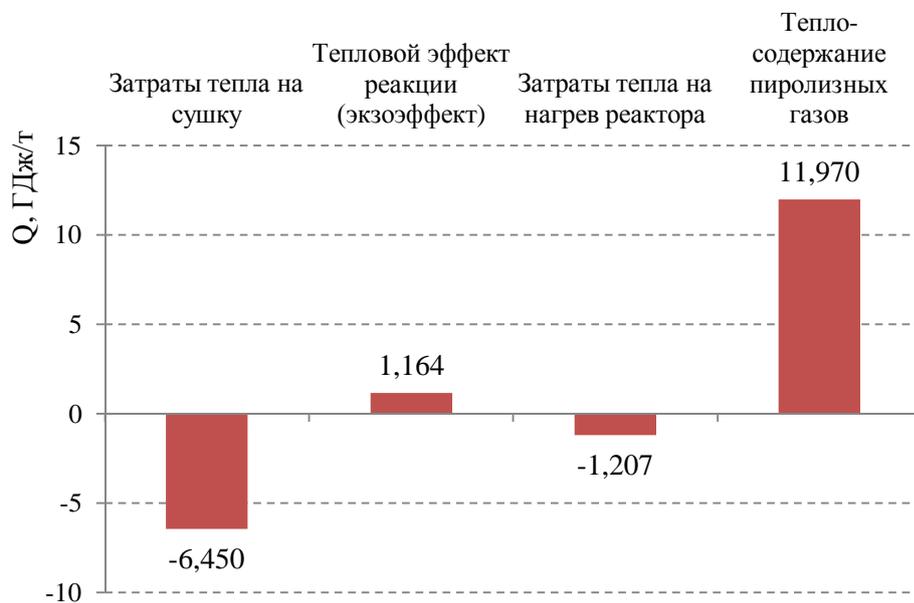
Расход тепла на сушку ОСВ был рассчитан ранее и составляет 1791 кВт.

Избыток тепловой энергии составляет **2068 кВт**.

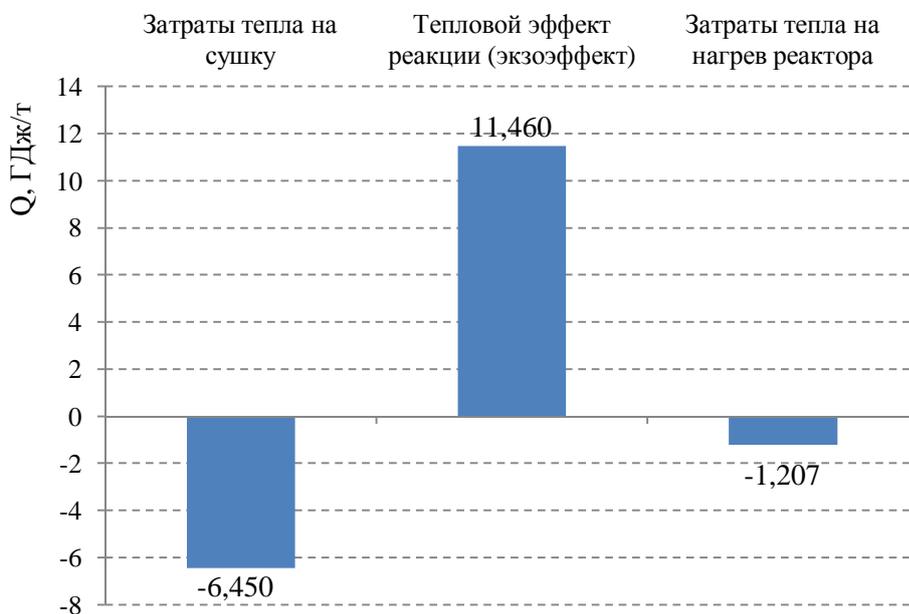
Оценка энергоэффективности сжигания и пиролиза

Сравнительная оценка энергоэффективности выполнена на основании данных, полученных с помощью СТА (табл. 3.5 и 3.6) и результатов расчётов материальных и энергетических балансов, представленных в разделе 3.2.4

выше. Оценка выполнена для производительности 4 т/ч по механически обезвоженному ОСВ и 1,2 т/ч по сухому ОСВ. Результаты оценки представлены на рисунке 3.13.



а)



б)

Рисунок 3.13 — Энергоэффективность процессов а) сушки и пиролиза; б) сушки и сжигания ОСВ

Представленные на рис. 3.13 данные подтверждают, что пиролиз, как и сжигание ОСВ, может быть организован в автотермическом режиме.

3.2.5 Сравнительный анализ сжигания и пиролиза осадков сточных вод по критериям энергоэффективности, ресурсосбережения и экологической безопасности

Для обоснованного выбора метода термической деструкции ОСВ полученные результаты экспериментальных исследований процессов деструкции и свойств золы сжигания и пиролизата (см. разделы 3.1 и 3.2.1–3.2.3), а также собранные данные научно-технической литературы об особенностях технологий сжигания и пиролиза осадков (см. раздел 1.4) были проанализированы по трём критериям:

- энергоэффективность,
- ресурсосбережение,
- экологическая безопасность.

Результаты сравнительного анализа сжигания и пиролиза ОСВ по критериям энергоэффективности, ресурсосбережения и экологической безопасности представлены ниже.

Сжигание	Пиролиз
<i>Энергоэффективность и ресурсосбережение</i>	
Затраты тепла на сушку ОСВ – 1790 кВт*ч	Затраты тепла на сушку ОСВ – 1790 кВт*ч
Тепло реакции при сжигании сухих ОСВ – 4345 кВт*ч	Тепло, требуемое для проведения пиролиза – 750 кВт*ч
Энергоёмкость дымовых газов — 3800 кВт*ч	Энергоёмкость пиролизных газов – 3325 кВт*ч
Температура дымовых газов – 900-950°C	Температура пиролизных газов – 400-450°C
Процесс может быть осуществлен в автотермическом режиме	Процесс может быть осуществлен в автотермическом режиме
Избыток тепловой энергии – 2068 кВт*ч	Избыток тепловой энергии – 784 кВт*ч

<i>Экологические риски</i>	
Существует возможность образования диоксинов	Диоксины не образуются
Необходимо дожигание дымовых газов при высокой температуре (1000 °С – 1100 °С)	Расход воздуха для сжигания неконденсируемых пиролизных газов – 2250 м ³ /ч
В дымовых газах присутствуют соединения серы, азота, что требует создания технологии очистки	В дымовых газах присутствуют соединения азота, что требует создания технологии каталитической доочистки
Для рассеивания отходящих газов требуется высокая дымовая труба (высотой не менее 28 м)	Для рассеивания отходящих газов требуется дымовая труба
Образуются большие объёмы золы, аккумулирующей тяжёлые металлы и требующей безопасного захоронения	В результате пиролиза образуется твёрдый остаток — пиролизат, который может быть полезно использован

По результатам сравнительного анализа по трём актуальным критериям пиролиз является более предпочтительным методом термической деструкции ОСВ, поскольку процесс может быть осуществлён в автотермическом режиме, в дымовых пиролизных газах содержится меньше вредных соединений, а твёрдый остаток пиролиза, в отличие от золы, не является мелкодисперсным и нетоксичен.

Выводы по главе 3

В главе 3 исследованы свойства ОСВ разных сроков хранения, а также возможности утилизации ОСВ с помощью термических методов. Результаты исследования показывают, что наиболее перспективным с позиций энергоэффективности, ресурсосбережения и экологической безопасности для утилизации свежих ОСВ является пиролиз, который может быть организован в автотермическом режиме. Продуктом пиролиза является пиролизат, содержащий 12%–14% пироуглерода.

Для накопленных ОСВ сроком хранения более 10 лет термические методы деструкции применять нецелесообразно в силу низкой теплотворной способности таких осадков. Перспективным направлением их утилизации является производство рекультивационного материала; для этого необходимо обеспечить безопасность ОСВ для геосферных оболочек, проведя детоксикацию осадков.

Высокая стоимость оборудования для проведения пиролиза ОСВ является сдерживающим фактором, поэтому в качестве альтернативного направления утилизации свежих ОСВ будет проведён анализ возможности их обезвреживания с помощью реагентной обработки с получением технического грунта. Кроме того, будет исследована эффективность применения пиролизата ОСВ для детоксикации накопленных осадков многолетних сроков хранения.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ РЕАГЕНТНОЙ ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД РАЗНЫХ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ

4.1 Исследование процессов и продуктов реагентной обработки осадков сточных вод свежего выхода

Как было показано в разделе 3.1, ОСВ свежего выхода и малых сроков хранения (1–3 года) обладают теплотворной способностью (ТС), сопоставимой с ТС традиционных видов топлива (бурый уголь, торф, древесная щепа). С помощью СТА показано (см. раздел 3.2), что ТС ОСВ сроком хранения до 3 лет достаточна для того, чтобы проводить термическую утилизацию ОСВ методами пиролиза в автотермическом режиме. Вместе с тем, технология пиролиза подразумевает высокие капитальные и эксплуатационные затраты. В то же время свойства осадков позволяют (см. раздел 3.1) рассматривать возможность их утилизации в качестве технического грунта. При этом необходимо не только обеспечить уровень безопасности технического грунта, соответствующий нормативным требованиям [ГОСТ Р 54534-2011], но и решить две дополнительные задачи:

- 1) **дезодорации** ОСВ (митигации эмиссий дурнопахнущих веществ);
- 2) **детоксикации** ОСВ (связывания подвижных форм ТМ в нерастворимые соединения).

Решение задачи *дезодорации* ОСВ подразумевает в первую очередь очистку отходящих газов от дурнопахнущих эмиссий сероводорода и аммиака; для этого используют сильные окислители, такие как H_2O_2 , NaNO_3 [85], MnO_2 [86] и KMnO_4 [87, 88]. Однако наиболее экономически целесообразно применять для этих целей более дешёвые и эффективные реагенты, например *гипохлорит натрия* (NaClO), который может оказывать аналогичное дезодорирующее воздействие на ОСВ.

Реагентные методы *детоксикации* ОСВ основаны на связывании ионов ТМ с образованием труднорастворимых соединений. Известно, что ионы ТМ способны образовывать прочные, не усваиваемые растениями, комплексные

соединения с гуминовыми кислотами, гуматами и карбонатами [89, 90]. Источником гуминовых веществ при переработке ОСВ могут служить *торф, чернозём*, а также промышленные гуминовые препараты, например, «Гумиком» (Свидетельство государственной регистрации пестицида или агрохимиката № 2423 от 16 октября 2012 г.).

Для *повышения эффективности детоксикации* ОСВ необходимо активизировать процесс выделения гуминовых веществ из торфа или другого гуминосодержащего материала. Поскольку задачей является получение рекультивационного материала, т.е. техногенного грунта, для связывания ТМ необходимо выбрать реагент, который не препятствовал бы росту растений. В качестве такого реагента использовали *негашёную известь* (СаО). Известно, что гуматы кальция и натрия хорошо растворимы в воде [91] и эффективно взаимодействуют с ионами ТМ с образованием труднорастворимых соединений. В присутствии оксидов кальция происходит выщелачивание гуматов из земли или торфа [92, 93]. Введение в ОСВ кальцийсодержащих препаратов интенсифицирует также процессы водоотделения, что связано с адсорбцией тонкодисперсных частиц осадка на поверхности препаратов и их укрупнение.

4.1.1 Обоснование состава композиции реагентов для дезодорации, детоксикации и обезвреживания осадков

Предварительный эксперимент

На этапе предварительного эксперимента изучали перспективы применения различных композиций для дезодорации, детоксикации и обезвреживания ОСВ. Целью работ данного этапа было выявление неэффективных/взаимозаменяющих препаратов и формирование состава композиции для реагентной обработки ОСВ. Программа эксперимента, обоснование выбора реагентов и результаты исследования представлены более подробно в статье [94].

В качестве возможных реагентов для обработки ОСВ в предварительном и основном экспериментах рассматривали следующие препараты (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 — Препараты, использованные в эксперименте по реагентной обработке ОСВ: а) чернозём; б) торф; в) негашёная известь; г) гипохлорит натрия; д) гумино-минеральный комплекс «Гумиком»

Чернозём. Чернозём выбран как источник гуминовых веществ и аборигенной микрофлоры.

Торф. В качестве альтернативы чернозёму рассматривали торф. Низинный торф содержит органические соединения и микрофлору, ускоряющую гумификацию ОСВ с образованием гуминовых соединений, которые, в свою очередь, вступают во взаимодействие с ионами ТМ, связывая их в малорастворимые комплексные соединения.

Негашёная известь. Негашёная известь способствует обеззараживанию ОСВ и увеличению водоотдачи. Этот реагент усиливает эффект

выщелачивания из торфа гуминовых соединений. Следовательно, можно ожидать, что в присутствии СаО будет увеличена активность и эффективность чернозёма / торфа при детоксикации ОСВ.

Гипохлорит натрия. Выбор гипохлорита натрия для обработки ОСВ обусловлен возможностью данного реагента легко окислять ионы аммония и сероводород. Предполагалось, что NaClO будет максимально способствовать снижению выбросов дурнопахнущих веществ из осадков. В экспериментах использовали растворы гипохлорита с концентрацией по активному хлору 10 – 15 г/л.

Гуминовый препарат. Гуминовый препарат «Гумиком» (Свидетельство государственной регистрации пестицида или агрохимиката № 2423 от 16 октября 2012 г.). Препарат производится на промышленной площадке ООО «Эмульсионные технологии» в г. Кинель Самарской области из бурого угля Иркутских месторождений, характеризующегося высоким содержанием гуминовых соединений. Препарат соответствует требованиям ТУ 2186-002-13787869-2009 «Гумино-минеральный комплекс «Гумиком».

При предварительном эксперименте было подготовлено девять композиций на основе ОСВ, в пяти из которых как основной источник гуминовых веществ использовали торф, в оставшихся — чернозём. В качестве добавок использовали также СаО и «Гумиком». NaClO в составе композиций предварительного эксперимента не использовали.

Эффективность дезодорации ОСВ определяли по органолептическим характеристикам. По итогам органолептической оценки интенсивность запаха снизилась, однако ни один из составов не обеспечивал достаточную дезодорацию ОСВ. Чернозём по сравнению с торфом проявил меньшую дезодорирующую способность, поэтому в дальнейших экспериментах использовали торф, как более доступный материал. Введение препарата «Гумиком» не оказало значительного влияния на дезодорацию ОСВ, поэтому было принято решение о его исключении из состава композиции.

Для уменьшения интенсивности запаха при обработке ОСВ необходимо было введение дополнительного мощного дезодоранта, в качестве которого в основном эксперименте использовали раствор гипохлорита натрия. Гипохлорит натрия не только способен к окислению сероводорода и аммиака, как было отмечено выше, но и является сильным бактерицидным средством, что способствует уменьшению загнивания ОСВ.

Реагентная обработка ОСВ эффективна при условии одновременного решения задач дезодорации и детоксикации осадка. В этой связи в основном эксперименте выполняли обработку ОСВ смесями с разным соотношением выбранных реагентов — СаО, NaClO и торфа. Описание и результаты основного эксперимента представлены далее.

Основной эксперимент

По итогам предварительного эксперимента из состава композиции исключили чернозём и препарат «Гумиком», и ввели гипохлорит натрия для усиления эффекта дезодорации ОСВ.

На втором этапе были проведены две последовательные серии экспериментов с композициями на основе 100 г сухого вещества ОСВ:

I серия — при соотношении ОПО : ИАИ = 60 : 40 сух.вещ.;

II серия — при соотношении ОПО : ИАИ = 50 : 50 сух.вещ.

Композиции первой серии, показавшие наименьшую эффективность по дезодорации осадка, были исключены; благодаря этому количество композиций во второй серии уменьшилось в два раза.

Составы композиций на 100 г сух.вещ. ОСВ представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 — Массовые доли добавок в композиции на основе 100 г сух.вещ. ОСВ при основном эксперименте

№ композиции	Масса добавки, г ИМ*		
	СаО, г	NaClO, г по активному Cl ₂	Торф
<i>Серия I</i>			
1	30,08	0,13	56,40
2	45,12	0,07	75,20
3	22,56	0,21	75,20
4	7,52	0,36	75,20
5	15,04	0,25	75,20
6	30,08	0,17	56,40
<i>Серия II</i>			
7	6,33	0,13	63,31
8	12,66	0,13	47,48
9	6,33	0,21	47,48

*ИМ — исходный материал

Результаты экспериментов по определению эмиссий аммиака, сероводорода, органолептической оценки эффективности дезодорации и определения величины водородного показателя рН смесей через 1 ч, 3 и 6 суток после обработки представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 — Изменение индикаторов дезодорации и обезвреживания ОСВ через 1 ч, 3 и 6 суток после обработки реагентами

№ композиции	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	50	2	5	10	45	2	5	9	40	3	4	10
2	15	0	2	11	10	0	1	9	10	1	1	10
3	25	4	5	11	25	4	5	10	30	3	5	10
4	10	2	1	8	10	0	1	8	10	0	0	9
5	25	0	4	10	15	0	4	10	10	0	4	10
6	15	3	4	10	15	3	5	11	15	3	5	12
7	10	3	2	8	10	0	1	8	5	0	0	8
8	40	2	5	11	25	2	5	10	10	0	2	9
9	15	0	2	10	10	0	2	9	5	0	0	8

Установлено, что через 1 ч после обработки максимальное снижение эмиссий NH_3 , интенсивности запаха и приближение рН среды к нейтральному уровню наблюдалось у образцов №№ 4 и 7. У образца № 9 эмиссии H_2S были ниже порога обнаружения, запах также значительно снизился. Через 3 суток после обработки максимальное снижение эмиссий NH_3 , H_2S и интенсивности запаха наблюдалось у образца № 2. У образцов №№ 4 и 7 все четыре показателя приблизились к оптимальному уровню. У образца № 9 эмиссии NH_3 снизились до минимума, эмиссии H_2S остались ниже порога обнаружения, запах незначительно увеличился. Через 6 суток после обработки максимальное улучшение всех четырёх показателей дезодорации ОСВ наблюдали у образцов №№ 4, 7 и 9.

Результаты эксперимента показали, что на снижение дурнопахнущих эмиссий от композиций на основе осадка сточных вод позитивно влияет увеличение содержания избыточного активного ила относительно доли осадка первичных отстойников. Наиболее эффективным из используемых реагентов в части дезодорации осадка является NaClO , в то время как CaO и торф способствуют гумификации и детоксикации ОСВ. Известно, что NaClO является не только бактерицидным агентом, но и сильным окислителем, способным вступать во взаимодействие с восстановителями, такими как NH_3 и H_2S . В результате добавления NaClO в композиции на основе ОСВ идут процессы окисления с образованием нетоксичных соединений. Конечные химические реакции этих процессов с участием NH_3 и H_2S могут быть описаны следующими уравнениями:



При высокой дозе CaO и соответствующем росте величины рН начинаются анаэробные процессы деструкции органических соединений с выделением эмиссий H_2S и/или NH_3 [88]. Результатом этого является повышение концентрации сероводорода / аммиака в эмиссиях композиций на основе ОСВ, которое наблюдается по прошествии нескольких суток с

момента обработки осадков реагентами. Например (см. таблицу 4.2), в композициях №№ 1 и 2 с высокими дозами СаО наблюдали ухудшение по показателю H_2S через 6 суток после обработки, а в композиции №3 — ухудшение по показателю NH_3 через 6 суток. В композиции №6 с высокой дозой СаО по прошествии 6 суток наблюдали увеличение показателя рН в сторону сильнощелочной среды (рН = 12).

4.1.2 Исследование детоксикации осадков сточных вод

Для оценки эффективности детоксикации осадка композиции №№ 4, 7 и 9, показавшие наилучшие результаты по дезодорации осадка, были проанализированы на содержание ТМ в подвижной форме. Многолетние исследования содержания ТМ в ОСВ показывают [95, 96], что наибольшее содержание металлов в подвижной форме характерно для Mn, Cu, Ni, Pb и Zn; поэтому в данном эксперименте анализ проводили по этим пяти металлам. Содержание ионов Cd и Hg в подвижной форме в ОСВ ниже пределов обнаружения, что объясняется образованием в осадке в присутствии H_2S труднорастворимых сульфидов Cd и Hg. Результаты анализа представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 — Содержание ТМ в подвижной форме в композициях на основе ОСВ

№ 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*	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**	84,21 ± 15,49	0,87 ± 0,14	2,88 ± 0,66	0,93 ± 0,23	119,30 ± 42,71
ПДК / ОДК ТМ в подвижной форме в почвах [СанПиН 1.2.3685-21]	60'; 80''; 100''' /	3,0 /	4,0 /	6,0 /	23,0/

* ОСВ с соотношением ОПО : ИАИ= 60 : 40 по сухому веществу

** ОСВ с соотношением ОПО : ИАИ = 50 : 50 по сухому веществу
 ' дерново-подзолистая почва, рН 4,0
 '' дерново-подзолистая почва, рН 5,1-6,0
 ''' дерново-подзолистая почва, рН 6,0
 Значения, написанные **жирным шрифтом**, превышают ПДК

В исходных ОСВ содержание подвижных форм ТМ превышает установленные предельно допустимые значения по Mn и Zn. При этом содержание Cu, Ni и Pb высокое, но находится в пределах нормы, составляя для референтных ОСВ* и ОСВ**:

29,7% и 29% по Cu,
 74,25% и 72% по Ni,
 16,17% и 15.5% по Pb, соответственно.

Результаты воздействия композиций на содержание всех анализируемых ТМ представлены на рисунке 4.2.

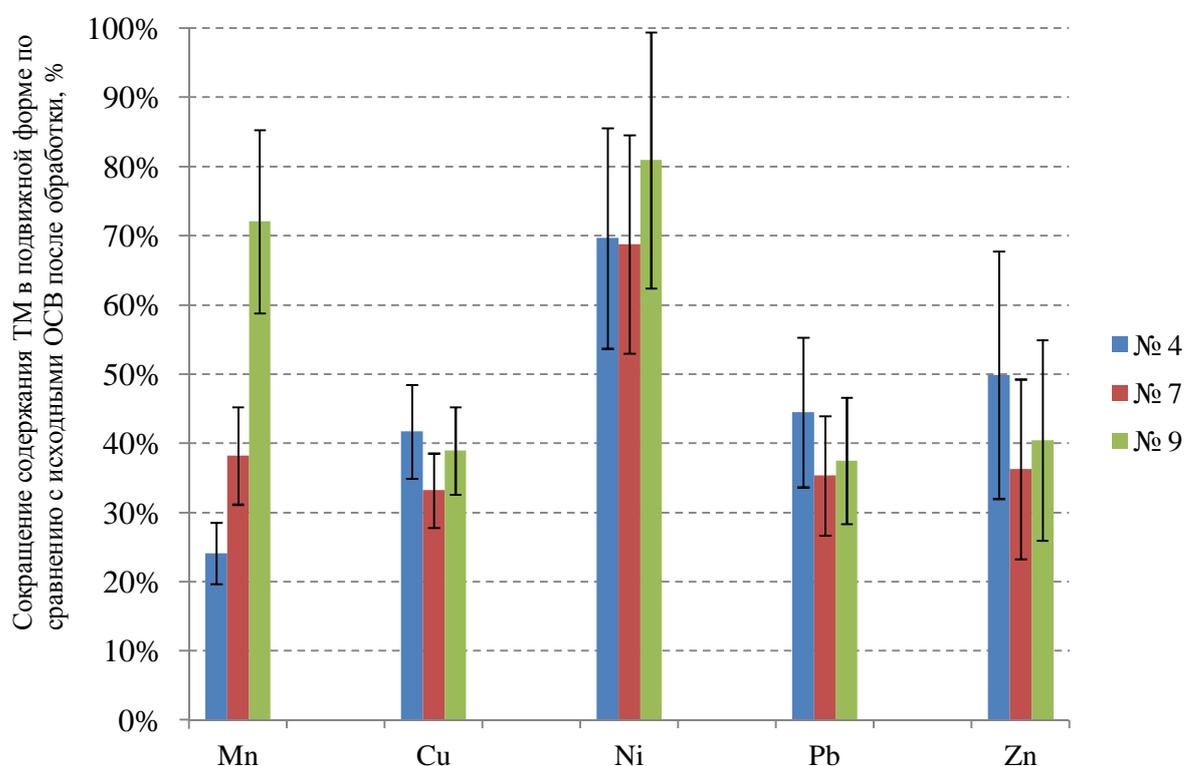


Рисунок 4.2 — Сокращение содержания подвижных форм ТМ в результате обработки ОСВ композициями №№4,7,9, по сравнению с исходными ОСВ, %

Сокращение содержания Mn до уровней ниже максимальных нормативно допустимых наблюдается при обработке ОСВ всеми тремя рассматриваемыми вариантами реагентных композиций. Содержание Mn сокращается при обработке композициями:

№ 4 – на 24%;

№ 7 – на 38%;

№ 9 – на 72%.

Содержание Zn в композициях снизилось на 40–50%, но осталось выше ПДК. Вследствие этого был проведён эксперимент по установлению уровня токсикологической опасности полученных грунтоподобных материалов методом биотестирования. Результаты эксперимента показали, что по влиянию на гидробионты все композиции (№№ 4, 7, 9) относятся к классу IV — малоопасные, что *подтверждает возможность их применения в качестве рекультивационного материала.*

Обработанные композициями №№ 4, 7, 9 ОСВ исследованы на содержание патогенной микрофлоры. Результаты исследований показали, что пробы обработанных осадков *соответствуют нормативным санитарно-гигиеническим требованиям* к качеству почвогрунтов [СанПиН 2.1.3684-21].

Установлено, что композиция № 9 показала наилучшие результаты по совокупности анализируемых индикаторов дезодорации, детоксикации и обезвреживания ОСВ.

4.2 Обоснование использования пиролизата для детоксикации осадков сточных вод длительного срока хранения

Исследования физико-химических свойств, теплотворной способности, химического и элементного состава, токсичности ОСВ 10–15-летнего срока хранения показали (см. раздел 3.1), что в результате многолетнего хранения:

- зольность ОСВ возрастает до ~90%, соответственно уменьшается содержание органических соединений;

- теплота сгорания уменьшается до ~5800 кДж/кг, т.е. становится ниже уровня ТС традиционных видов топлива, включая биотопливо;

- содержание фосфат-иона снижается на ~33% относительно ОСВ свежего выхода;

- содержание азота снижается на ~31% относительно ОСВ свежего выхода;

- содержание валовых форм тяжёлых металлов (Cd, Cu, Pb, Zn) сокращается, но остаётся выше ОДК, содержание Mn увеличивается, содержание Ni не изменяется, превышая ОДК, т.е. осадки остаются токсичными для окружающей среды.

Таким образом, можно рассматривать ОСВ 10–15-летнего срока хранения в качестве сырья для производства рекультивационного материала (технического грунта) при условии связывания тяжёлых металлов в нерастворимые формы для исключения их эмиссий в окружающую среду.

Полученный при пиролизе ОСВ *пиролизат* представляет собой гидрофобный дисперсный материал, содержащий 12%–14% пироуглерода; в зависимости от условий пиролиза и массовой доли органических веществ в ОСВ содержание пироуглерода в пиролизате может составлять до 45% [97]. В исследуемом пиролизате содержание ТМ в подвижной форме не превышает предельно допустимых концентраций для почв (см. таблицу 3.7), что позволяет использовать его для различных целей. Нами была исследована возможность использования пиролизата ОСВ свежего выхода для поглощения ТМ из накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения. С этой целью проведены лабораторные исследования содержания подвижных форм ТМ после обработки пиролизатом. В ОСВ, кроме пиролизата, добавляли также гумино-минеральный комплекс «Гумиком».

Пиролизаты содержат в составе гетероатомы, в частности, кислород, который входит в состав поверхностных кислородсодержащих групп: карбоксильных, фенольных, гидроксильных, способных взаимодействовать с ионами ТМ. При этом подвижные ионы ТМ предположительно связываются

в труднорастворимые комплексные соединения благодаря необратимому процессу хемосорбции, протекающей на поверхности пиролизата одновременно с процессом физической адсорбции. Пиролизаты обладают пористой структурой и способны сорбировать органические соединения, трудно биоразлагаемые компоненты, дурнопахнущие соединения (сероводород и другие продукты деструкции ОСВ) [84].

Гумино-минеральный комплекс «Гумиком» производится в соответствии с требованиями [ТУ 2186-002-13787869-2009] из бурого угля Иркутских месторождений, характеризующегося высоким содержанием гуминовых соединений. Активной составляющей гумино-минерального комплекса «Гумиком» являются соли гуминовых кислот (гуматы щелочных металлов). Технология получения препарата заключается в обработке бурых углей водными растворами щелочей, при этом образуются растворимые соли гуминовых кислот. Гуминовые кислоты (ГК) — это специфические высокомолекулярные, полифункциональные, азотсодержащие соединения циклического строения и кислотного характера, которые являются продуктами конденсации ароматических соединений фенольного типа с аминокислотами и протеинами [98]. Интенсификация процесса биоремедиации загрязненных грунтов в присутствии препарата «Гумиком» обусловлена взаимодействием гуматов щелочных металлов, входящих в состав препарата, с минеральной составляющей почв. Взаимодействие гуминовых кислот с почвенными минералами включает адсорбцию, катионный обмен, протонирование, лигандный обмен, связывание посредством водородных связей, катионных мостиков, сил Ван-дер-Ваальса. Детоксикация загрязнённых грунтов в присутствии препарата обусловлена связыванием ионов ТМ в малорастворимые комплексные соединения ТМ с гуминовыми кислотами в результате ионного и лигандного обмена [99, 100]. Во взаимодействии гуминовых кислот с ионами металлов большое значение принадлежит функциональным группам гуминовых кислот, которые различаются по кислотной силе и образуют с ионами ТМ соединения разной

стойкости. Значения констант нестойкости гуматов ТМ приведены в таблице 4.4. Константы нестойкости, представленные в таблице 4.4, показывают, что гуминовые кислоты образуют наиболее прочные комплексы с Cd и Pb.

Таблица 4.4 — Устойчивость гуматов тяжёлых металлов [101]

Лиганды	Lg K*			
	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
Гуминовые кислоты (рН=8)	4,8	5,4	5,0	5,38

K* — константа нестойкости комплексного соединения

Для подтверждения возможности использования пиролизата ОСВ свежего выхода для извлечения ТМ из накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения были проведены лабораторные исследования содержания подвижных форм ТМ после обработки. В качестве сорбирующего компонента использовали пиролизат с препаратом «Гумиком» или без него.

Содержание ТМ в подвижной форме в исходных 10–15-летних ОСВ и уровни ПДК представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 — Содержание ТМ в подвижной форме в 10–15-летних ОСВ и соответствующие уровни ПДК

ТМ, единицы измерения	Ni, мг/кг сух.вещ.	Cu, мг/кг сух.вещ.	Pb, мг/кг сух.вещ.	Cd, мг/кг сух.вещ.
Контроль*	14,0	9,0	7,5	1,5
ПДК/ОДК подвижной фракции ТМ в почве [СанПиН 1.2.3685-21]	4,0 /	3,0 /	6,0 /	-

* Подвижная фракция ТМ определена в ОСВ (срок хранения 10–15 лет) по стандартной методике [РД 52.18.289-90], т.е. обработкой проб буферным раствором ацетата аммония с рН 4,8

Значения, написанные **жирным шрифтом**, превышают ПДК

Содержание ТМ в подвижной форме в контрольном образце ОСВ 10–15-летнего срока хранения, представленное в таблице 4.5, превышает нормативно установленные предельные уровни.

Результаты исследований содержания ТМ в подвижной форме в водных вытяжках образцов ОСВ 10–15-летнего срока хранения после

адсорбции за счёт добавления пиролизата свежих ОСВ с препаратом «Гумиком» или без него представлены на рисунке 4.3.

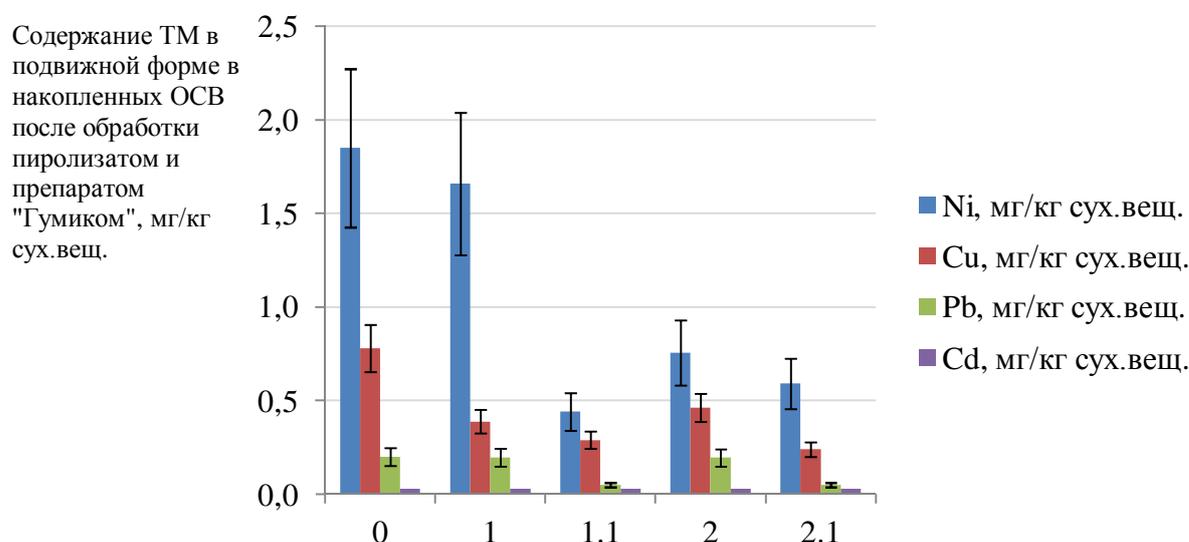


Рисунок 4.3 — Содержание ТМ в подвижной форме в водных экстрактах образцов 10–15-летних ОСВ после добавления пиролизата ОСВ с/без «Гумиком»: 0 — Контроль (ОСВ); 1 — ОСВ + 5 масс.% пиролизата; 1.1 — ОСВ + 5 масс.% пиролизата + 0,1 масс.% «Гумиком»; 2 — ОСВ + 7,5 масс.% пиролизата; 2.1 — ОСВ + 7,5 масс.% пиролизата + 0,1 масс.% «Гумиком»

Анализ результатов адсорбции ТМ в 10–15-летних ОСВ, представленных на рисунке 4.3, относительно контрольного образца без добавления пиролизата и препарата «Гумиком» показал, что сорбент, представляющий собой пиролизат ОСВ свежего выхода, работает как отдельно, так и в комплексе с гумино-минеральным препаратом «Гумиком».

Содержание Pb, Ni и Cu в водной вытяжке 10–15-летнего ОСВ снижено:

- с добавкой 5% пиролизата на 1,4%, 10,3% и 50,1%, и
- с добавкой 7,5% пиролизата на 2,5%, 59,1% и 40,6% соответственно.

При добавлении 1 г/кг препарата Гумиком содержание Pb в водной вытяжке 10–15-летнего ОСВ после сорбции оказалось ниже предела обнаружения. Содержание Ni и Cu сократилось:

- с добавкой 5% пиролизата на 76,1% и 62,8%, и
- с добавкой 7,5% пиролизата на 68,1% и 69,2% соответственно.

Полученные результаты позволяют рекомендовать использование пиролизата свежего ОСВ в качестве сорбента для иммобилизации ТМ, содержащихся в ОСВ 10–15-летнего срока хранения. Обработанные таким образом ОСВ длительного хранения могут быть **использованы в качестве технического грунта**. Для обеспечения дополнительного подсушивания и минерализации органических веществ может потребоваться дальнейшая стабилизация ОСВ 10–15-летнего срока хранения [ГОСТ 54534-2011]. Полученный технический грунт можно использовать затем при рекультивации нарушенных земель или в составе верхнего изоляционного слоя при рекультивации полигонов твёрдых коммунальных отходов. Более подробно результаты экспериментов, представленных в главе 4 настоящей работы, описаны в статьях [94, 96].

Выводы по главе 4

В главе 4 исследованы процессы и продукты реагентной обработки ОСВ с получением рекультивационного материала. Дезодорация, обезвреживание и детоксикация ОСВ при этом обеспечиваются с помощью обработки композицией реагентов, включающей CaO, NaClO и торф. Показано, что выбранная комбинация реагентов не только способствует митигации дурнопахнущих эмиссий, но и позволяет иммобилизовать подвижные формы тяжёлых металлов и обеспечить соответствие материала санитарно-гигиеническим требованиям.

ОСВ длительного срока хранения благодаря высокому содержанию макронутриентов (N и P) также могут быть использованы как сырьё для производства рекультивационного материала, при условии связывания подвижных форм тяжёлых металлов, содержащихся в осадках. Эффективной добавкой для решения этой задачи является пиролизат ОСВ свежего выхода.

На основе полученных результатов будут разработаны технологические решения по утилизации накопленных и свежих ОСВ. Порядок обработки ОСВ и технико-экономическое обоснование

технологических решений по утилизации свежих и накопленных ОСВ представлены в следующей главе.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД РАЗНЫХ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ

5.1 Разработка технологической схемы утилизации осадков сточных вод разных сроков хранения. Расчёт материального баланса

На основе результатов анализа научно-технической информации о методах обработки ОСВ и проведённых лабораторных исследований процессов и продуктов термической и реагентной обработки ОСВ разработаны технологические решения по утилизации свежих и накопленных ОСВ. Представленные в схеме этапы подготовки ОСВ к обработке, начиная с этапа уплотнения ОСВ, в настоящее время включены в существующую технологическую цепочку (см. рис. 1.2). Схема представлена на рисунке 5.1.

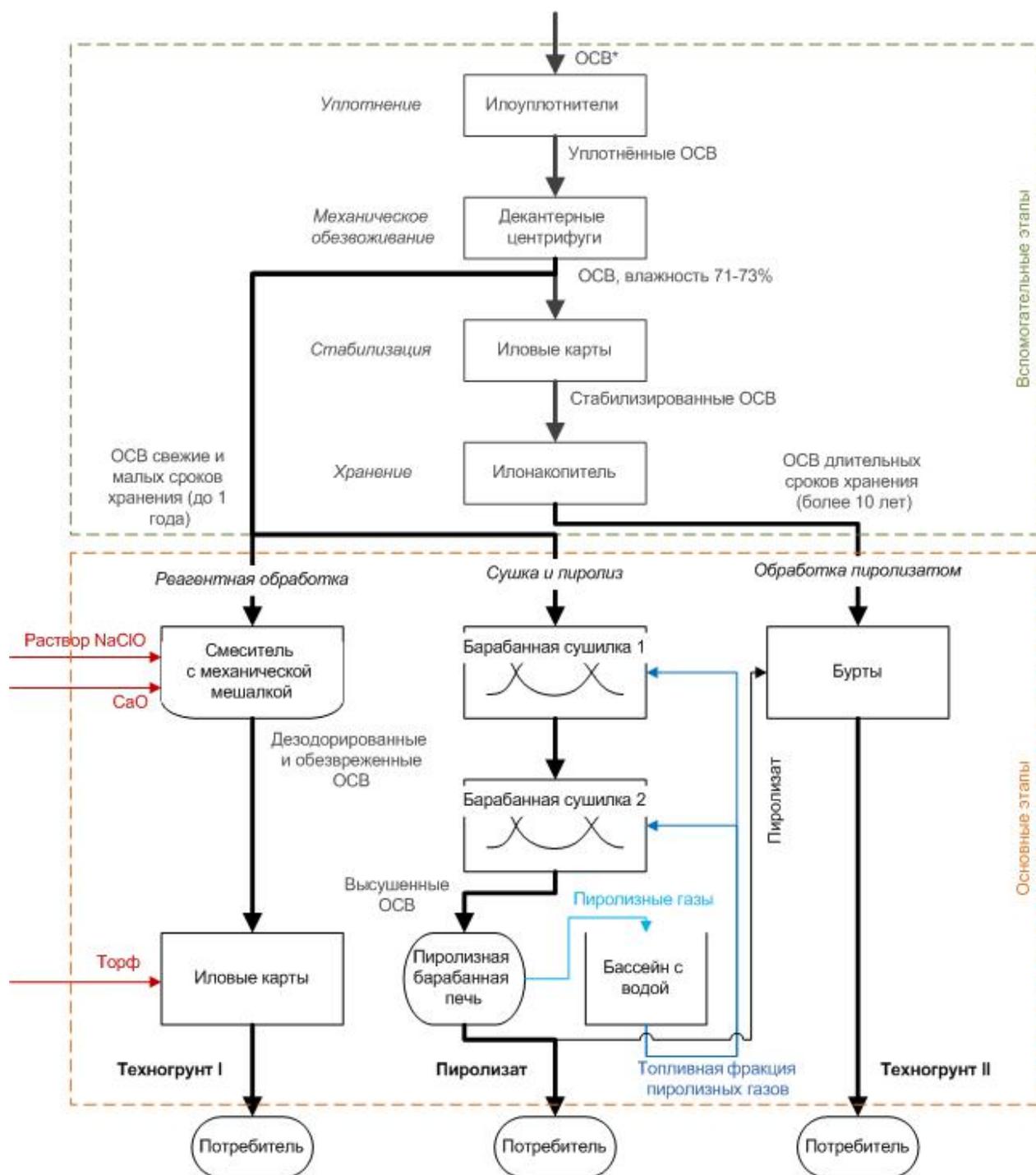


Рисунок 5.1 — Комплексная технологическая схема обработки свежих и накопленных ОСВ

(*) ОСВ — смесь ОПО (влажность 95%) и ИАИ (влажность 97 – 98,5%)

ОСВ свежего выхода предлагается обрабатывать термически методом пиролиза, получившийся пиролизат использовать в качестве сорбента и структуратора при обработке накопленных ОСВ. Реагентная обработка свежих ОСВ, обеспечивающая их дезодорацию (устранение неприятных

запахов) и детоксикацию (связывание подвижных форм ТМ) предлагается в качестве альтернативного метода обработки ОСВ свежего выхода.

В результате термической обработки свежих ОСВ получается полупродукт — пиролизат, в результате реагентной обработки — товарный продукт: рекультивационный материал («Техногрунт I»); результатом компостирования накопленных ОСВ является товарный продукт — рекультивационный материал («Техногрунт II»).

Материальный баланс комплексной технологической схемы обработки ОСВ рассчитан для объекта исследования — осадков хозяйственно-бытовых сточных вод БОС г. Перми. Фактические объёмы образования ОСВ на БОС г. Перми за период с 2018 по 2020 гг. составили:

за 2018 год — 50,00 т с.в./сут. при средней влажности обезвоженных осадков 72,78%;

за 2019 год — 55,11 т с.в./сут. при влажности 72,35%;

за 2020 год — 54,47 т с.в./сут. при влажности 72,11%.

Расчёт материального баланса выполнен для объёма образования осадков **54 т с.в./сут.** или **2,25 т с.в./ч** при усреднённой влажности **70%**, что эквивалентно 8 т/ч ОСВ с содержанием влаги 70%.

Согласно комплексной схеме обработки ОСВ, представленной на рисунке 5.1, часть ОСВ свежего выхода подвергаются сушке и термической обработке в пиролизной печи, оставшаяся часть ОСВ поступает на реагентную обработку; принято, что на термическую и реагентную обработку направляют равное количество ОСВ (по 50 масс.% от общего объёма образующихся ОСВ). Накопленные ОСВ подвергаются обработке пиролизатом; принято, что на обработку направляют партии ОСВ по 67,2 т/сут.

Материальный баланс процесса сушки и пиролиза ОСВ свежего выхода представлен в таблице 3.8 в разделе 3 настоящей работы.

В процессе сушки ОСВ образуется 2667 кг конденсата. Для очистки полученной технической воды предлагается использование сорбционных

фильтров с загрузкой АУ. Для очистки сточных вод, содержащих органические примеси, целесообразно использовать АУ марок «Сорбер» или ДАУ, изготавливаемые на АО «Сорбент», г. Пермь.

Исследование процессов и продуктов реагентной обработки ОСВ свежего выхода для их дезодорации и детоксикации, результаты которого представлены в разделах 3.3.1 и 3.3.2, показали, что наилучший результат по снижению эмиссий дурнопахнущих веществ и связыванию подвижных форм ТМ достигается при соотношении компонентов в композиции по сухому веществу ОСВ : СаО : NaClO (г по активному Cl₂) : торф равном 100 : 7,52 : 0,36 : 75,20. Расход реагентов на 4000 кг/ч ОСВ свежего выхода с содержанием влаги 70% составит:

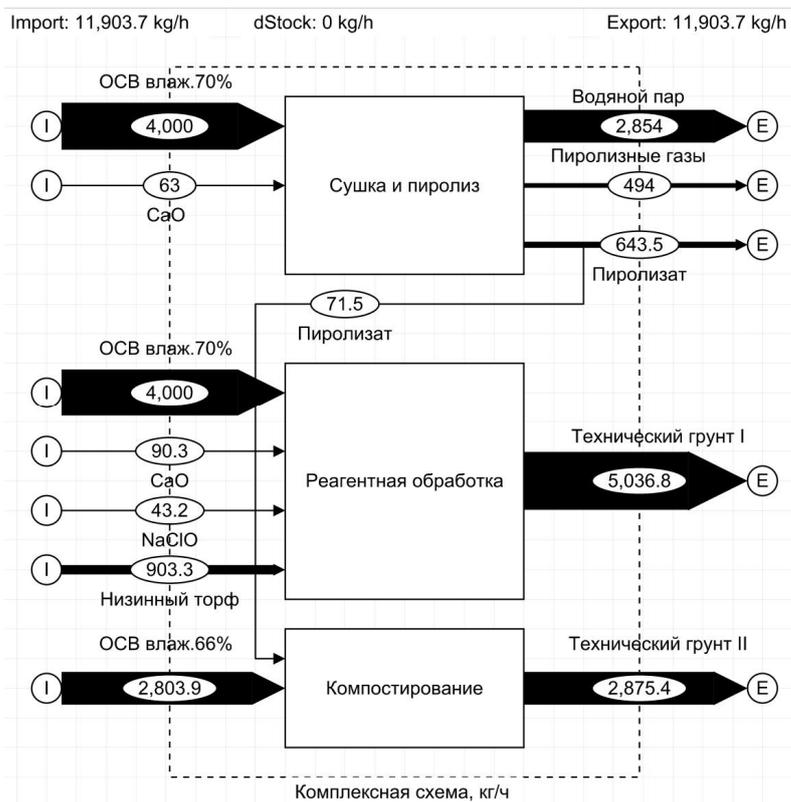
- негашёная известь 90,3 кг;
- гипохлорит натрия 43,2 кг;
- низинный торф 903,3 кг.

При пиролизе 4 т/ч ОСВ свежего выхода с содержанием влаги 70% образуется 715 кг/ч пиролизата. Исследования по использованию пиролизата для детоксикации ОСВ 10–15-летнего срока хранения (см. раздел 4.2) показали, что при добавлении к ОСВ 7,5 масс.% пиролизата происходит снижение содержания ионов ТМ в подвижной форме (см. рисунок 4.3). Следовательно, доля добавки пиролизата к ОСВ с содержанием влаги 66% составит 2,55 масс.%. При непрерывной работе пиролизной установки выход пиролизата составит 17,16 т/сут. (согласно таблице 4.1). Принято, что на обработку накопленных ОСВ направляют 10% образующегося пиролизата, оставшийся объём размещают на площадке временного хранения для последующей реализации в качестве почвоулучшателя. Объём пиролизата 1,716 т/сут. позволяет обработать 67,294 т/сут. накопленных 10–15-летних ОСВ влажностью 66%.

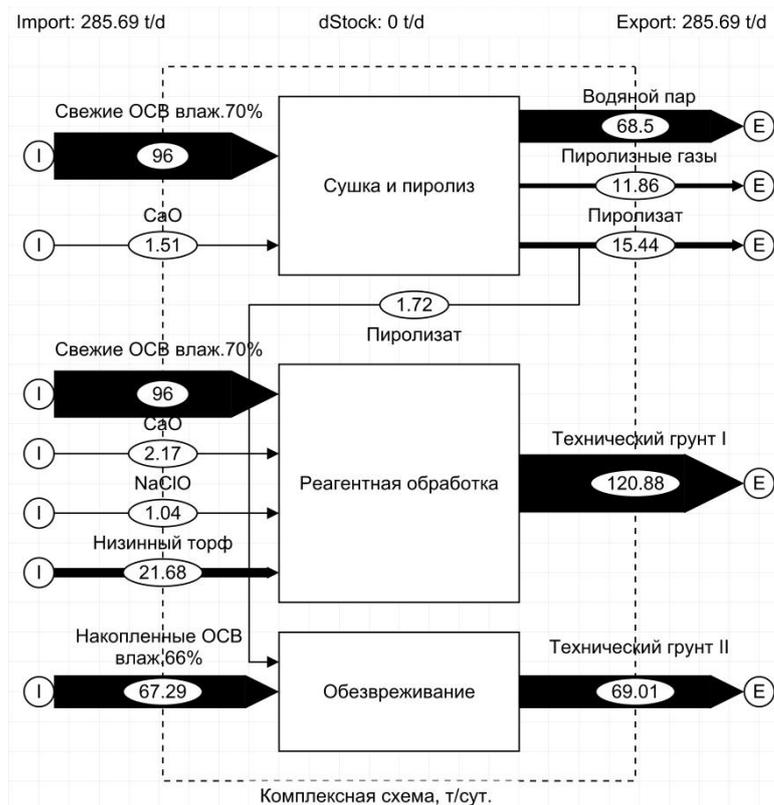
Общий материальный баланс обработки свежих и накопленных ОСВ представлен в таблице 5.1. Схемы материальных потоков представлены на рисунке 5.2.

Таблица 5.1 — Общий материальный баланс комплексной технологической схемы обработки свежих и накопленных ОСВ

Вход		Выход	
Материальный поток	Расход, кг/ч	Материальный поток	Выход, кг/ч
Сушка и пиролиз ОСВ свежего выхода (50% от общей массы)			
ОСВ обезвоженные, влажность 70%	4000	Пиролизат	715
Негашёная известь техническая	63	Пиролизные газы, водяной пар, потери	3348
Итого	4063	Итого	4063
Реагентная обработка ОСВ свежего выхода (50% от общей массы)			
ОСВ обезвоженные, влажность 70%	4000	Рекультивационный материал «Техногрунт I»	5036,8
Негашёная известь	90,3		
Гипохлорит натрия	43,2		
Низинный торф	903,3		
Итого	5036,8	Итого	5036,8
Обработка накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения пиролизатом			
ОСВ 10–15-летнего срока хранения, влажность 66%	2803,9	Рекультивационный материал	2875,4
Пиролизат	71,5		
Итого	2875,4	Итого	2875,4



а)



б)

Рисунок 5.2 — Схемы материальных потоков комплексной утилизации ОСВ разных сроков хранения: а) кг/ч; б) т/сут.

Сушка и пиролиз ОСВ свежего выхода

Основными стадиями термического обезвреживания ОСВ свежего выхода методом пиролиза являются сушка ОСВ в сушилках барабанного типа и пиролиз в барабанных печах ретортного типа при температуре 500 °С – 600 °С в среде образующихся пиролизных газов без доступа кислорода. Для снижения содержания в пиролизных газах серосодержащих соединений (сероводорода и меркаптанов) процесс осуществляют в присутствии негашеной извести, которая связывает эти соединения с образованием малорастворимого сульфида кальция.

При переработке 4 т/ч обезвоженного ОСВ влажностью 70% образуется 494 кг/ч пиролизных газов. При использовании блока конденсации (охлаждения) пиролизных газов из них может быть выделено 150 т/ч жидкой топливной фракции. В качестве охлаждающей жидкости используется технологическая вода, которая должна соответствовать требованиям [СанПиН 2.1.3684–21].

Общая теплотворная способность пиролизных газов составляет более 3000 кВт*ч. Часть пиролизных газов используется в качестве топлива для осуществления процесса сушки (около 300 кг), вторая часть — для поддержания необходимой температуры в печи (190 кг). Избыток пиролизных газов в виде жидкой фракции может быть также использован для нужд установки.

Отходящие из сушилки газы могут быть подвергнуты охлаждению и последующей конденсации с выделением испарившейся из ОСВ жидкости. После сорбционной очистки полученная технологическая вода может быть использована в системах обогрева помещения.

Дымовые газы 500 °С–550 °С после пиролизной печи поступают на очистку в циклоны, их тепло утилизируется посредством газодынных теплообменников для нагрева технологической воды. Дымовые газы не содержат высокотоксичных соединений, после очистки сбрасываются в атмосферу через дымовую трубу.

Пиролизат (715 кг/ч), содержащий 12%–14% пироуглерода, после охлаждения используют в качестве сорбента и структуратора при обработке накопленных ОСВ.

Реагентная обработка ОСВ свежего выхода

Реагентную обработку ОСВ свежего выхода проводят на двух технологических площадках:

- цех механического обезвоживания (ЦМО) ОСВ;
- иловые карты.

В ЦМО осадки сточных вод обрабатывают раствором гипохлорита натрия и негашеной известью. Затем ОСВ вывозят на иловые карты. Введение реагентов (негашеная известь, раствор гипохлорита натрия) в обезвоженные ОСВ происходит при движении обезвоженного осадка по винтовому горизонтальному контейнеру.

На основе проведенных лабораторных исследований рассчитаны расходные нормы реагентов. На 4 т/ч обезвоженных ОСВ влажностью 70% необходимо добавление:

- 90,3 кг негашеной извести;
- 43,2 кг 19%-го раствора гипохлорита натрия.

Для обработки торфом ОСВ выкладывают на полосу шириной 6 м. К обработанным ОСВ добавляют равномерным слоем 2/3 от заданной порции торфа и производят перемешивание осадков бульдозером и формирование бурта. Высота бурта не должна превышать 1,2 м. Оставшуюся часть торфа равномерно распределяют по поверхности бурта и используют в качестве сорбционного материала, поглощающего выделяемые газы. Схема формирования буртов представлена на рис. 5.3.

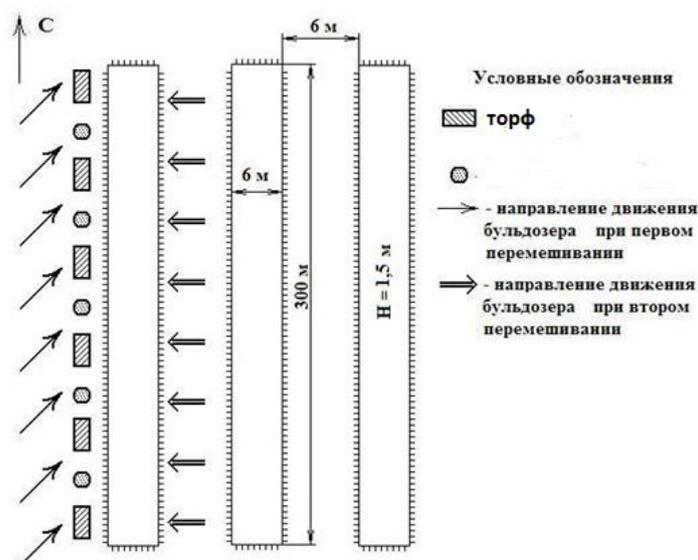


Рисунок 5.3 — Схема формирования буртов при реагентной обработке ОСВ

Смесь в буртах аэрируют не менее 4 раз/сут. методом перекладки буртов.

Обработка накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения

Принимаем, что плотность составляет ОСВ 1 т/м^3 , тогда для обработки 1 м^3 накопленных ОСВ необходимо 25,5 кг пиролизата. Согласно результатам анализа материальных потоков (рис. 5.3) в сутки в результате пиролиза ОСВ свежего выхода образуется 17,16 т пиролизата. Приняли, что на обработку накопленных ОСВ направляют 10% образующегося пиролизата, что позволяет обработать 67,294 т/сут. накопленных ОСВ.

Обработка ОСВ пиролизатом проводится с помощью бульдозера. Для удобства работы техники ОСВ формируют в бурты шириной 3 м и высотой 1 м. Один раз в неделю формируют один бурт длиной 157 м, масса ОСВ в нём составляет 471 т. На поверхности бурта равномерно распределяют 12 т пиролизата. Бурты формируют по схеме, аналогичной представленной выше (см. рисунок 5.3).

Обработанные ОСВ выдерживают в буртах в течение 7 суток при периодическом (не менее 4 раз/сут.) перемешивании бульдозером. Масса готового рекультивационного материала «Техногрунт II» в сутки составит 69

т. Для вывоза предлагается использовать грузовые автомобили типа «шлямовоз» грузоподъемностью 10–19 т.

5.2 Экономическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технических решений по утилизации свежих и накопленных осадков сточных вод

Для определения экономической целесообразности утилизации свежих и накопленных осадков сточных вод с получением рекультивационного материала были выбраны методы определения предотвращенного экологического ущерба и экономической оценки платы за размещение отходов.

Расчёт предотвращенного экологического ущерба земельным ресурсам — это оценка в денежной форме потенциальных отрицательных последствий, сопряженных с ухудшением и разрушением почвенного покрова под воздействием антропогенных факторов (в данном случае выражающихся в захлавлении и загрязнении почв и земельных ресурсов осадками сточных вод), которые удалось предотвратить благодаря своевременному проведению природоохранных мероприятий [102]. Расчёт проводили в соответствии с Приказом Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 8 июля 2010 г. №238 «Об утверждении методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды» [103].

Размер вреда вследствие порчи почв при их захлавлении из-за складирования на поверхности почвы или почвенной толще отходов производства и потребления определяется по формуле:

$$УЩ_{отх} = \sum_{i=1}^n (M_i \times T_{отх}) \times K_{исп}, \quad (5.1)$$

где:

$УЩ_{отх}$ — размер вреда (руб.);

M_i — масса отходов с одинаковым классом опасности (тонн);

n — количество видов отходов, сгруппированных по классам опасности;

$K_{исп}$ – показатель, который учитывает категорию земель и вид разрешённого использования земельного участка;

$T_{отх}$ – такса для исчисления размера вреда, причинённого почвам вследствие порчи почв при их захламлении.

Коэффициент, учитывающий категорию земель и вид разрешённого использования земельного участка $K_{исп} = 1,0$.

Такса для исчисления размера вреда для отходов IV класса опасности составляет $T_{отх} = 13000$ руб./т.

Годовой объём образующихся осадков сточных вод составляет 71696 т/год при влажности 72%.

Предотвращённый в результате проведения природоохранных мероприятий ущерб от деградации почв составит:

$$УЩ_{отх} = 71696 \text{ т} \times 13000 \text{ руб.} \times 1 = \mathbf{932\ 048\ 000 \text{ руб./год}}$$

5.3 Комплексная оценка предотвращённого экологического ущерба для геосферных оболочек

5.3.1 Оценка воздействия на педосферу

Разработанная комплексная технологическая схема обработки ОСВ разных сроков хранения позволит решить две проблемы, относящиеся к педосферной оболочке:

- 1) сокращение площади земельных территорий, отчуждённых и отчуждаемых под обустройство илонакопителей;
- 2) утилизация накопленных ОСВ (с получением рекультивационного материала).

Показано (см. таблицу 5.1 и рис. 5.3), что при переработке путём пиролиза 4 т/ч обезвоженных ОСВ свежего выхода и использовании 10% получаемого пиролизата для обработки накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения объём производимого рекультивационного материала составит 69 т/сут.

Экспериментально доказано (см. рисунок 4.3), что добавление пиролизата к 10–15-летним ОСВ приводит к иммобилизации подвижных

форм тяжёлых металлов. В результате обработки концентрации подвижных форм ТМ в 10–15-летних ОСВ снижаются до уровня в несколько раз ниже ПДК. Эффект улучшения качества почвоподобных материалов благодаря связыванию подвижных форм тяжёлых металлов при обработке пиролизатом подтверждают также результаты работ других исследователей [104, 105, 106, 107].

Показано (см. раздел 5.1), что при обработке 67,3 т/сут. накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения и вывозе полученного рекультивационного материала потребителю сокращение отчуждаемой земельной территории илонакопителя составит 0,6 га за квартал.

Пиролизат, получаемый в результате пиролиза ОСВ свежего выхода, можно также использовать для восстановления загрязнённых и нарушенных земель. Оставшийся пиролизат в количестве 15,44 т/сут. может быть реализован в качестве почвоулучшателя. Разными исследователями доказаны следующие положительные эффекты применения биоугля (пиролизата ОСВ):

- удаление (связывание) загрязнений пер- и полифторалкильными веществами [108];
- увеличение доступности фосфора в почве [109];
- уменьшение фитотоксичности [110];
- улучшение структуры почвы и эффективности удобрений [111, 112].

5.3.2 Оценка воздействия на атмосферу

Для оценки воздействия на атмосферный воздух провели расчёт эмиссий парниковых газов (ПГ), образующихся в результате реализации разных способов обращения с ОСВ. В качестве «нулевого» сценария рассматривали существующую схему обращения с ОСВ на БОС г. Перми, в качестве альтернативного — сценарий, соответствующий разработанной комплексной технологической схеме обработки свежих и накопленных ОСВ (см. рис. 5.1).

Расчётная модель включает в себя процессы подготовки, основные процессы по утилизации ОСВ и пост-процессы. Такая схема позволяет

отделить прямые выбросы ПГ, образующиеся непосредственно при утилизации ОСВ, от косвенных выбросов ПГ, образующихся при процессах подготовки к утилизации и процессов, реализуемых по завершении утилизации. Все косвенные выбросы исключены из границ системы (рисунок 5.4). Прямые эмиссии ПГ рассчитывали для четырёх способов утилизации ОСВ (нумерация соответствует указанной на рис. 5.4):

- 0 — длительное хранение ОСВ в илонакопителях;
- 1 — реагентная обработка ОСВ свежего выхода;
- 2 — термическая обработка ОСВ свежего выхода методом пиролиза;
- 3 — обработка накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения пиролизатом.



Рисунок 5.4 — Концептуальная схема расчётной модели эмиссий ПГ

Расчёт эмиссий ПГ при длительном хранении ОСВ в илонакопителях

В основе методологии МГЭИК [66] лежит метод затухания I порядка, подразумевающий медленное разложение органических компонентов с выделением эмиссий CH_4 и CO_2 . Выбросы углекислого газа, образующегося при разложении органического (биогенного) материала, не включаются в итоговый объём выбросов ПГ. Следовательно, выбросы CO_2 , образующиеся в

процессах обращения с ОСВ, не учитываются при инвентаризации ПГ, поскольку весь углерод, содержащийся в ОСВ, имеет биогенное происхождение.

Расчёт проводили с помощью Модели табличного расчёта МГЭИК для определения выбросов метана со свалок твёрдых отходов [66]. При расчёте выбросов метана при длительном хранении ОСВ предполагается, что полный процесс разложения может быть приближен к кинетике первого порядка [66].

Расчёт эмиссий ПГ при реагентной обработке ОСВ свежего выхода

Выбросы CO_2 , образующиеся при реагентной обработке ОСВ, имеют биогенное происхождение и не учитываются при инвентаризации эмиссий ПГ.

Эмиссии ПГ (CH_4 и N_2O), образующиеся при реагентной обработке ОСВ, рассчитывали по формулам [67]:

$$\text{Выбросы } \text{CH}_4 = M * EF, \quad (5.7)$$

где M — масса ОСВ, подвергнутых реагентной обработке, т/год;

EF — коэффициент выбросов CH_4 , кг CH_4 / т ОСВ.

$$\text{Выбросы } \text{N}_2\text{O} = M * EF, \quad (5.8)$$

где M — масса ОСВ, подвергнутых реагентной обработке, т/год;

EF — коэффициент выбросов N_2O , кг N_2O / т ОСВ.

Расчёт эмиссий ПГ при пиролизе ОСВ свежего выхода

С точки зрения генерации выбросов ПГ процесс пиролиза отличается от процессов сжигания только составом эмиссий; остальные характеристики, такие как тип оборудования, температура в печи, для обоих процессов аналогичны. Поэтому при расчёте эмиссий ПГ при пиролизе ОСВ использовали ту же методику, которая разработана МГЭИК для оценки выбросов ПГ при инсинерации отходов [68].

Доля ископаемого углерода в общей массе углерода, содержащегося в ОСВ, равна 0. Поэтому выбросы CO_2 , образующиеся при пиролизе ОСВ, при инвентаризации выбросов ПГ не учитывали.

Расчёт выбросов CH_4 при пиролизе ОСВ проводили по формуле:

$$\text{Выбросы } CH_4 = M * EF, \quad (5.9)$$

где M — масса пиролизуемых ОСВ, т/год.

Коэффициент EF при пиролизе ОСВ рассчитали на основе фактического состава выбросов отходящих газов, образующихся при пиролизе ОСВ при температуре 500°C [81].

Расчёт эмиссий ПГ при обработке накопленных ОСВ пиролизатом

При обработке накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения с вывозом обработанных осадков для использования в качестве рекультивационного материала происходит постепенное сокращение массы ОСВ, размещённых в илонакопителях. В результате этого объём совокупных выбросов метана от накопленных ОСВ сокращается. Оценку результирующих выбросов метана с учётом уменьшающейся массы накопленных ОСВ проводили с помощью Модели табличного расчёта МГЭИК для определения выбросов метана со свалок твёрдых отходов [66]. При расчёте выбросов метана при длительном хранении ОСВ предполагается, что полный процесс разложения может быть приближен к кинетике первого порядка [66].

По выбранной расчётной модели (рис. 2.1) производили расчёт совокупных эмиссий ПГ от объёма ОСВ, утилизируемых за год. Результаты расчёта эмиссий ПГ для четырёх рассматриваемых способов утилизации ОСВ и совокупных эмиссий ПГ для удобства сравнения приведены в CO_2 -эквиваленте. При приведении результатов расчётов к CO_2 -эквиваленту использовали значения потенциала глобального потепления (ПГП) оцениваемых ПГ из последней, V редакции «Оценочного отчёта МГЭИК» [113].

В таблице 5.2 представлены исходные данные, использованные при расчёте эмиссий ПГ, образующихся при утилизации ОСВ с использованием разработанной комплексной технологической схемы.

Таблица 5.2 — Исходные данные для расчета эмиссий ПГ

Параметр, единица измерения	Значение
Масса ОСВ свежего выхода с содержанием влаги не более 70%, направляемых на пиролиз, т/сут.	96
Масса ОСВ свежего выхода с содержанием влаги не более 70%, направляемых на реагентную обработку, т/сут.	96
Масса твёрдого пиролизного остатка (пиролизата), используемого при обработке ОСВ 10–15-летнего срока хранения, т/сут.	17,16
Масса ОСВ 10–15-летнего срока хранения, утилизируемых с помощью обработки пиролизатом, т/сут.	67,294

0) Длительное хранение ОСВ в илонакопителях

Расчёт выбросов CH_4 , образующихся при длительном хранении ОСВ в илонакопителях, основан на следующих исходных данных (см. раздел 3.1):

- илонакопители №№3 – 8 заполнялись с 1972 по 1992 гг., суммарный объём ОСВ, размещённых в каждом илонакопителе, составляет 55000 м³, глубина каждого илонакопителя <5м;

- илонакопитель №9 заполнялся с 1979 по 1992 гг., суммарный объём ОСВ, размещённых в илонакопителе, составляет 184000 м³, глубина илонакопителя <5м;

- илонакопитель №10 заполнялся с 1982 по настоящее время, суммарный объём ОСВ, размещённых в илонакопителе, составляет 1487000 м³, глубина илонакопителя >5м;

- илонакопители №№3–10 являются неконтролируемыми, система рекуперации метана в илонакопителях отсутствует.

При выборе коэффициентов выбросов и параметров, необходимых для расчёта, использовали рекомендуемые МГЭИК значения по умолчанию для исследуемого вида отходов, выбранного типа объекта размещения отходов, соответствующей климатической зоны. В таблице 5.3 представлены значения параметров, использованных при расчёте объёма выбросов CH_4 при хранении ОСВ в илонакопителях.

Таблица 5.3 — Значения показателей для расчета объема выбросов CH₄ при длительном хранении ОСВ в илонакопителях

Параметр, единица измерения	Обозначение	Значение
Содержание способного к разложению органического углерода, %	DOC	5
Доля фактически разложившегося углерода в общем объеме способного к разложению углерода	DOC _f	0,5
Поправочный коэффициент для метана	MCF	0,8
Константа генерации метана	k	0,185
Период полураспада, лет	t _{1/2}	3,7
Доля метана в образованном газе	F	0,5
Коэффициент окисления	OX	0
Потенциал глобального потепления (ПГП) CH ₄ относительно CO ₂ за период 100 лет (AR5) [113]	-	28

По результатам расчетов получили среднегодовой объем выбросов CH₄ в 2023 г. : 427 т. Среднегодовой объем выбросов CH₄ в CO₂-эквиваленте при длительном хранении ОСВ в илонакопителях за 2023 г. составляет: **11959,5 т/год.**

1) Реагентная обработка ОСВ свежего выхода

Подобно компостированию, реагентная обработка ОСВ представляет собой по большей части аэробный процесс, при котором органический углерод трансформируется в углекислый газ [67]. Незначительное количество метана, образующегося в анаэробных участках ОСВ, там же окисляется, эмиссии метана в атмосферу составляют до 3% от общего содержания С в ОСВ [67], т.е. ~0,3% массы обрабатываемых ОСВ (на основе табл. 3.2). Также образуются эмиссии N₂O в количестве 0,5 – 5% от общего содержания N в ОСВ [67], т.е. <0,13% массы обрабатываемых ОСВ (на основе табл. 3.2).

При выборе коэффициентов выбросов использовали рекомендуемые МГЭИК значения по умолчанию и значения ПГП оцениваемых ПГ на горизонте 100 лет из последней, V редакции «Оценочного отчёта МГЭИК»

[113]. В таблице 5.4 представлены значения параметров, использованных при расчёте объёма выбросов CH_4 и N_2O .

Таблица 5.4 — Значения параметров для расчета объёмов выбросов CH_4 и N_2O при реагентной обработке ОСВ свежего выхода

Параметр, единица измерения	Обозначение	Значение
Коэффициент выбросов, г CH_4 /кг ОСВ	EF_{CH_4}	4
Общее количество рекуперированного CH_4 в оцениваемом году, тыс.т CH_4	R	0
Коэффициент выбросов, г N_2O /кг ОСВ	$\text{EF}_{\text{N}_2\text{O}}$	0,3
Потенциал глобального потепления CH_4 относительно CO_2 за период 100 лет (AR5) [113]	-	28
Потенциал глобального потепления N_2O относительно CO_2 за период 100 лет (AR5) [113]	-	265

По результатам расчетов получили среднегодовой объём выбросов CH_4 140,16 т, N_2O 10,51 т. Суммарный среднегодовой объём выбросов CH_4 и N_2O в CO_2 -эквиваленте при реагентной обработке ОСВ свежего выхода составляет: **6710,16 т/год**.

2) Пиролиз ОСВ свежего выхода

Коэффициент выбросов CH_4 при пиролизе ОСВ рассчитали на основе фактического состава выбросов отходящих газов, образующихся при пиролизе ОСВ при температуре 500 °С [81], значение потенциала глобального потепления (ПГП) метана на 100-летнем горизонте взяли из V редакции «Оценочного отчёта МГЭИК» [113]. В таблице 5.5 представлены значения параметров, использованных при расчёте объёма выбросов CH_4 при пиролизе ОСВ.

Таблица 5.5 — Значения параметров для расчета объёма выбросов CH_4 при пиролизе ОСВ свежего выхода

Параметр, единица измерения	Обозначение	Значение
Коэффициент выбросов, кг CH_4 /т ОСВ	EF_{CH_4}	4,19
Потенциал глобального потепления CH_4 относительно CO_2 за период 100 лет (AR5) [113]	-	28

По результатам расчёта получили среднегодовой объём выбросов CH_4 : 146,71 т. Среднегодовой объём выбросов CH_4 в CO_2 -эквиваленте при пиролизе ОСВ свежего выхода составляет: **4107,95 т/год**.

3) Обработка накопленных ОСВ 10–15-летнего срока хранения с использованием пиролизата

Утилизация части накопленных ОСВ приводит к сокращению выбросов ПГ от илонакопителей. При обработке и удалении из илонакопителя 67,2 т/сут. ОСВ 10–15-летнего срока хранения суммарные выбросы метана составят 423 т/год или **11831 т/год** в CO_2 -эквиваленте за первый (2024) год реализации проекта по утилизации свежих и накопленных ОСВ согласно разработанной схеме. Дальнейшая реализация проекта приведёт к замедляющемуся сокращению выбросов CH_4 от илонакопителей, которые, согласно расчётам, за 2030 год составят 188 т/год или **5267,7 т/год** в CO_2 -эквиваленте. Для определения объёма эмиссий ПГ до 2050 г. выполнена экспоненциальная аппроксимация, результат которой показал, что в 2050 г. выбросы CH_4 от илонакопителей составят 14,3 т/год или **400 т/год** в CO_2 -эквиваленте.

Результаты расчёта эмиссий ПГ, образующихся при реализации рассмотренных способов и сценариев обращения с ОСВ (расчётные на 2030 г. и прогнозные на 2050 г.), представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 — Объёмы эмиссий ПГ, выделяемых в атмосферу при реализации разных сценариев обращения с ОСВ (расчёт на 2030 г. и прогноз на 2050 г.)

Сценарии	Способы обращения с ОСВ	Объём выбросов CH_4 , т/год	Объём выбросов N_2O , т/год	Совокупный объём выбросов ПГ в CO_2 -экв., т/год	
		2030 г.		2050 г.	
А	0) Длительное хранение ОСВ в илонакопителях	427	-	11959,5	11959,5
Итого по сценарию А				11959,5	11959,5
Б	1) Реагентная обработка ОСВ свежего выхода	140,16	10,51	6710,16	6710,16

Сценарии	Способы обращения с ОСВ	Объём выбросов CH ₄ , т/год	Объём выбросов N ₂ O, т/год	Совокупный объём выбросов ПГ в CO ₂ -экв., т/год	
	2) Пиролиз ОСВ свежего выхода	146,71	-	4107,95	4107,95
	3) Компостирование накопленных ОСВ с использованием пиролизата	188	-	5267,7	400,0
Итого по сценарию Б				16085,81	11218,11

Данные, представленные в таблице 5.6, показывают, что на первом этапе реализации проекта по комплексной утилизации свежих и накопленных ОСВ объём эмиссий ПГ увеличится; в прогнозном 2030 году превышение альтернативного сценария обращения с ОСВ над действующим составит 34% по годовому объёму выбросов ПГ в CO₂-эквиваленте. Однако при дальнейшей утилизации накопленных ОСВ выбросы метана от илонакопителей продолжают снижаться, и в 2050 г. при реализации альтернативного сценария совокупное воздействие от объектов хранения и обращения с ОСВ будет ниже на 741 т/год CO₂-экв. по сравнению с действующим сценарием. Таким образом, *альтернативный сценарий обращения с ОСВ в перспективе позволит уменьшить воздействие на глобальное потепление.*

5.3.3 Оценка воздействия на биосферу

Согласно [102], предотвращённый ущерб биоресурсам представляет собой оценку числа объектов животного и растительного мира, сохранённых либо приумноженных в результате своевременно проведённых за рассматриваемый период времени соответствующих природоохранных мероприятий. Такое снижение ущерба биоресурсам может наступить, в частности, вследствие реализации комплексных компенсационных мер по снижению ущерба при проектировании, строительстве и эксплуатации хозяйственных объектов [102].

Разработанная комплексная технологическая схема обработки свежих и накопленных ОСВ предполагает, что на обработку накопленных 10–15-

летних ОСВ в сутки направляют 1,716 т пиролизата ОСВ свежего выхода; оставшиеся 15,44 т/сут. пиролизата размещают на площадке временного хранения для последующей реализации внешним потребителям в качестве почвоулучшателя. Пиролизат содержит большое количество макронутриентов — Р и N, не обладает фитотоксичностью и может быть рекомендован для рекультивации земель не сельскохозяйственного назначения, в том числе техногенно нарушенных земель, а также для ремедиации нефтезагрязнённых грунтов.

Исходные данные:

Принято, что при плотности обрабатываемого грунта 1 т/м³ для обработки 1 м³ грунта добавляют 25,5 кг пиролизата.

В этом случае 15,44 т пиролизата позволяют обработать 605,65 м³/сут. грунта.

В процессе обработки рекультивируемый грунт формируют в бурты высотой 1 м. Тогда **за 1 месяц** 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 CO₂-экв. ниже, чем при действующем сценарии обращения с ОСВ и продолжат снижаться; площадь восстановленной земельной территории при обработке пиролизатом составит 1,8 га/мес.

Литература

1. ГОСТ Р 59748-2021. Технические принципы обработки осадков сточных вод. Общие требования = Technical principles of sewage sludge treatment. General requirements : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утверждён и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 октября 2021 г. № 1137-ст : введен впервые : дата введения 2021-11-01. – Москва : Российский институт стандартизации, 2021 г. – 27 с.
2. Туровский, И. С. Осадки сточных вод. Обезвоживание и обеззараживание / И. С. Туровский. – Москва : ДеЛи принт, 2008. – 376 с.
3. Jones, E. R. Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse / E. R. Jones, M. T. H. Van Vliet, M. Qadir, M. F. P. Bierkens. – DOI 10.5194/essd-13-237-2021 // Earth Syst. Sci. Data. – 2021. – № 13. – С. 237–254. (дата обращения: 30.03.2024).
4. Vialkova, E. Microwave Irradiation in Technologies of Wastewater and Wastewater Sludge Treatment: A Review / E. Vialkova, M. Obukhova, L. Belova. – DOI 10.3390/w13131784 // Water. – 2021. – №13. – Т. 1784. (дата обращения: 10.10.2023).
5. Global atlas on excreta, wastewater sludge, and biosolids management: moving forward the sustainable and welcome uses of a global resource // UN-НАБИТАТ. – 2008. – URL: <https://unhabitat.org/sites/default/files/download-manager-files/Global%20Atlas%20of%20Excreta%2C%20Wastewater%20Sludge%2C%20and%20Biosolids%20Management.pdf> (дата обращения 12.05.2022).
6. Tsybina, A. Analysis of sewage sludge thermal treatment methods in the context of circular economy / A. Tsybina, C. Wuensch. – DOI 10.31025/2611-4135/2018.13668 // Detritus. – 2018. – № 2. – С. 3–15.

7. Валиев, В. С. Способы утилизации осадков городских сточных вод (обзор) / В. С. Валиев, Д. В. Иванов, Р. Р. Шагидуллин. – DOI: 10.24411/2411-7374-2020-10034 // Российский журнал прикладной экологии. – 2020. – № 4(24). – С.52-63.
8. Гальченко, С. В. Обоснование использования осадка сточных вод городских очистных сооружений в качестве удобрения / С. В. Гальченко, А. С. Чердакова // Экологический вестник России. – 2012. – № 3. – С. 10-14.
9. Моисеенко, Н. В. Геохимическая характеристика осадков сточных вод очистных сооружений г. Благовещенска / Н. В. Моисеенко, Е. Н. Кулик // Экология и промышленность России. – 2007 г. – №12. – С. 32-35.
10. Eriksson, E. Potential priority pollutants in sewage sludge / E. Eriksson, N. Christensen, E. J. Schmidt, A. Ledin // Desalination. – 2008. – № 226. – С. 371–388.
11. Хисамеева, Л. Р. Обработка осадков сточных вод : учеб. пособие / Л. Р. Хисамеева, А. С. Селюгин [и др.]. – Казань : изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та. – 2016. –12 с.
12. Куликов, Н. И. Виды и характеристики осадков сточных вод / Н. И. Куликов, Л. Н. Приходько // СОК. – 2019. – №11. – С. 42-45.
13. Deng, W. Moisture distribution in sludges based on different testing methods / W. Deng, X. Li, J. Yan [et al.] // J. Environ. Sci. – 2011. – № 23. – Т. 5. – С. 875-880.
14. Stasta, P. Thermal processing of sewage sludge / P. Stasta, J. Boran, L. Bebar, P. Stehlik, J. Oral. – DOI 10.1016/j.applthermaleng.2005.05.030 // Appl. Therm. Eng. – 2006. – № 26. – С. 1420–1426.
15. Uggetti, E. Sludge dewatering and stabilization in drying reed beds: Characterization of three full-scale systems in Catalonia, Spain / E. Uggetti, E. Llorens, A. Pedescoll [et al.]. – DOI 10.1016/J.BIORTECH.2009.03.047 // Bioresour. Technol. – 2009. – № 100. – С. 3882–3890.

16. Maal-Bared, R. Operational impacts of heavy metals on activated sludge systems: the need for improved monitoring / R. Maal-Bared. – DOI 10.1007/s10661-020-08529-2 // *Environ. Monit. Assess.* – 2020. – № 192. – C. 560–575.
17. Yang, W. Bioremediation of heavy metals from wastewater sludge with the aim of land application / W. Yang, W. Song, J. Li, X. Zhang // *Chemosphere.* – 2020. – № 249. – C.126–134.
18. Feizi, M. Assessment of nutrient and heavy metal content and speciation in sewage sludge from different locations in Iran / M. Feizi, M. Jalali, G. Renella. – DOI 10.1007/s11069-018-3513-7 // *Natural Hazards.* – 2019. – № 95. – C. 657–675.
19. Mininni, G. Production and characteristics of sewage sludge in Italy / G. Mininni, E. Mauro, B. Piccioli [et al.]. – DOI 10.2166/wst.2019.064 // *Water Science & Technology.* – 2019. – № 79.4. – C. 619-626.
20. Liu, B. Emerging pollutants — Part II: Treatment / B. Liu, S. Zhang, C.-C. Chang // *Water Environment Research.* – 2020. – № 92. – C. 1603-1617.
21. Mejías, C. Occurrence of pharmaceuticals and their metabolites in sewage sludge and soil: A review on their distribution and environmental risk assessment / C. Mejías, J. Martín, J. L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso. – DOI 10.1016/j.teac.2021.e00125 // *Trends in Environmental Analytical Chemistry.* – 2021. – № 30 (дата обращения 27.06.2023).
22. Fisher, R.M. Review of the effects of wastewater biosolids stabilization processes on odor emissions / R. M. Fisher, J. P. Alvarez-Gaitan, R. M. Stuetz. – DOI 10.1080/10643389.2019.1579620 // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* – 2019. – № 49:17. – C. 1515-1586.
23. 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/> (дата обращения 10.09.2024).

24. Zhu, Y. Stabilization process within a sewage sludge landfill determined through both particle size distribution and content of humic substances as well as by FT-IR analysis / Y. Zhu, Y. Zhao. – DOI 10.1177/0734242X10384309 // Waste Management & Research. – 2010/ – № 29 (4). – С. 379–385.
25. Alkaabi, S. Effect of saline water and sludge addition on biodegradation of municipal solid waste in bioreactor landfills / S. Alkaabi, P. J. Van Geel. – DOI 10.1177/0734242X07082107 // Waste Management & Research. – 2009. – № 27. – С. 59–69.
26. Fourie, A. B. Evaluating the increased risk of leachate generation resulting from codisposal of sewage sludge in a municipal solid waste landfill in a semi-arid climate / A. B. Fourie, L. H. Roehrs, G. E. Blight // Waste Manage. Res. – 1999. – № 17. – С. 27-36.
27. Галицкая, И. В. Продолжительность выщелачивания металлов из свалочного тела при захоронении твердых коммунальных отходов / И. В. Галицкая, В. С. Путилина, Т. И. Юганова. – DOI 10.31857/S086978092006003X // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2020. – № 6. – С. 3–13.
28. Surface disposal of sewage sludge and domestic septage // U. S. Environmental Protection Agency. – 1995. – URL: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30004OIG.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1995+Thru+1999&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C95thru99%5CTxt%5C00000003%5C30004OIG.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x1>

50y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL
&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyE
ntry=1&SeekPage=x&ZyPURL# (дата обращения 07.04.2023)

29. Zaker, A. Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review / A. Zaker, Z. Chena, X. Wang, Q. Zhang. – DOI 10.1016/j.fuproc.2018.12.011 // Fuel Processing Technology. – 2019. – № 187. – С. 84-104.
30. Wu, J. Self-recycling of sewage sludge as a coagulant and mechanism in sewage sludge dewatering / J. Wu, T. Lu, G. Yang [et al.]. – DOI 10.1007/s10163-020-01083-6 // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2020. – № 22. – С. 1867-1876.
31. Wang, Z. Role of Temperature in Sludge Composting and Hyperthermophilic Systems: a Review / Z. Wang, D. Wu, Y. Lin, X. Wang. – DOI 10.1007/s12155-021-10281-5 // BioEnergy Research. – 2021. – № 15(2). – С. 1-15. (дата обращения: 15.04.2024).
32. Shou, Z. Buffering phosphate mitigates ammonia emission in sewage sludge composting: Enhanced organics removal coupled with microbial ammonium assimilation / Z. Shou, N. Zhu, H. Yuan, X. Dai, Y. Shen. – DOI 10.1016/j.jclepro.2019.04.197 // Journal of Cleaner Production. – 2019. – № 227. – С. 189-198.
33. Tang, Y. Hyperthermophilic pretreatment composting to produce high quality sludge compost with superior humification degree and nitrogen retention / Y. Tang, B. Dong, X. Dai. – DOI 10.1016/j.cej.2021.132247 // Chemical Engineering Journal. – 2022. – № 429. (дата обращения: 03.11.2023).
34. Maktabifard, M. Evaluating the effect of different operational strategies on the carbon footprint of wastewater treatment plants – case studies from northern Poland / M. Maktabifard, E. Zaborowska, J. Makinia. – DOI 10.2166/wst.2019.224 // Water Science & Technology. – 2019. – № 79.11. – С. 2211-2220.

35. Tang, Z. Linking phytoavailability of heavy metals with microbial community dynamics during municipal sludge composting / Z. Tang, B. Xi, C. Huang [et al.]. – DOI 10.1016/j.psep.2019.08.02 // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2019. – № 130. – С. 288–296.
36. Kosobucki, P. Sewage Sludge Composting / P. Kosobucki, A. Chmarzynski, B. Buszweski // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2000. – № 9 (4). – С. 243-248.
37. Li, Y. Nitrogen transformations and losses during composting of sewage sludge with acidified sawdust in a laboratory reactor / Y. Li, W. Li. – DOI 10.1177/0734242X14564642 // *Waste Management & Research*. – 2015. – № 33(2). – С. 139–145.
38. Mousty, P. Stabilization of sewage sludge using various composting processes / P. Mousty, M. Reneaume, D. Caille // *Waste Management & Research*. – 1984. – № 2. – С. 339–345.
39. Wang, P. Enhancement of biogas production from wastewater sludge via anaerobic digestion assisted with biochar amendment / P. Wang, H. Penga, S. Adhikaria [et al.]. – DOI 10.1016/j.biortech.2020.123368 // *Bioresource Technology*. – 2020. – № 309. (дата обращения: 17.09.2023).
40. Shen, Y. Role of redox-active biochar with distinctive electrochemical properties to promote methane production in anaerobic digestion of waste activated sludge / Y. Shen, Y. Yu, Y. Zhang [et al.]. – DOI 10.1016/j.jclepro.2020.123212 // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – № 278. (дата обращения: 30.01.2024).
41. Oladejo, J. A Review of Sludge-to-Energy Recovery Methods / J. Oladejo, K. Shi, X. Luo, G. Yang, T. Wu. – DOI 10.3390/en12010060 // *Energies*. – 2019. – №12(1). (дата обращения: 05.06.2024).
42. Wu, Z.-L. A comparative study of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of municipal sludge with high-solids content: Reactor performance and microbial community / Z.-L. Wu, Z. Lin, Z.-Y. Sun [et al.]. – DOI

- 10.1016/j.biortech.2020.122851 // *Bioresource Technology*. – 2020. – № 302. (дата обращения: 09.06.2024).
43. Bien, J. Sludge thermal utilization, and the circular economy / J. Bien, B. Bien. – DOI 10.2478/ceer-2019-0052B // *Civil and Environmental Engineering Reports*. – 2019. – № 29 (4). – С. 157-175.
44. Tsybina, A. Thermal sewage sludge treatment methods for the transformation of material flows from traditional to circular economy / A. Tsybina, C. Wuensch // *Proceedings of CRETE 2018, Sixth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management*. – 2018. – ISSN: 2241-3146. (дата обращения: 01.10.2022).
45. Mayer, F. Life cycle assessment of prospective sewage sludge treatment paths in Germany / F. Mayer, R. Bhandari, S. A. Gaeth. – DOI /10.1016/j.jenvman.2021.112557 // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – № 290. (дата обращения: 22.11.2023).
46. Zaker, A. Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review / A. Zaker, Z. Chena, X. Wang, Q. Zhang. – DOI 10.1016/j.fuproc.2018.12.011 // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – № 187. – С. 84-104.
47. Jiang, G. Thermochemical methods for the treatment of municipal sludge / G. Jiang, D. Xu, B. Hao [et al.]. – DOI 10.1016/j.jclepro.2021.127811 // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – № 311. (дата обращения: 12.09.2023).
48. Hospido, A. Environmental evaluation of different treatment processes for sludge from urban wastewater treatments: anaerobic digestion versus thermal processes / A. Hospido, M. T. Moreira, M. Martín, M. Rigola, G. Feijoo. – DOI 10.1065/lca2005.05.210 // *Int J LCA*. – 2005. – № 5. – С. 336 – 345.
49. Sustainable Sewage Sludge Incineration for Zürich Canton // *Metso*. – 2016. – URL: <https://www.metso.com/corporate/media/news/2016/3/sustainable-sewage-sludge-incineration-for-zurich-canton/> (дата обращения: 11.07.2024).

50. Stolarek, P. Influence of liming on kinetics of sewage sludge pyrolysis / P. Stolarek, S. Ledakowicz, R. Ślęzak. – DOI 10.1515/eces-2019-0013 // *Ecol Chem Eng S.* – 2019. – № 26(1). – С. 175-188.
51. Jia, H. Effects of ultrasonic treatment on the pyrolysis characteristics and kinetics of waste activated sludge / H. Jia, B. Liu, X. Zhang, J. Chen, W. Ren. – DOI 10.1016/j.envres.2020.109250 // *Environmental Research.* – 2020. – №183. (дата обращения: 06.04.2024).
52. Chorazy, T. Characteristics of pyrolysis oil as renewable source of chemical materials and alternative fuel from the sewage sludge treatment / T. Chorazy, J. Čáslavský, V. Žvaková, J. Raček, P. Hlavínek. – DOI 10.1007/s12649-019-00735-5 // *Waste and Biomass Valorization.* – 2020. – № 11. – С. 4491–4505.
53. Li, H. Predicting the higher heating value of syngas pyrolyzed from sewage sludge using an artificial neural network / H. Li, Q. Xu, K. Xiao [et al.]. – DOI 10.1007/s11356-019-06885-2 // *Environmental Science and Pollution Research.* – 2020. – № 27. – С. 785–797.
54. Vialkova, E. Microwave Irradiation in Technologies of Wastewater and Wastewater Sludge Treatment: A Review / E. Vialkova, M. Obukhova, L. Belova. – DOI 10.3390/w13131784 // *Water.* – 2021. – № 13 (13). (дата обращения: 25.05.2024).
55. Астафьев, А. В. Обоснование условий реализации автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехническому оборудованию : специальность 05.14.04 – Промышленная теплоэнергетика : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук / Астафьев Александр Владимирович ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск, 2021. – 179 с.
56. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Closing the loop — An EU action plan for the Circular

- Economy // European Commission. – 2015. – URL: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:8a8ef5e8-99a0-11e5-b3b7-01aa75ed71a1.0012.02/DOC_1&format=PDF (дата обращения: 17.03.2024).
57. Towards the circular economy Vol. 1: an economic and business rationale for an accelerated transition // Ellen McArthur Foundation. – 2013. – URL: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/towards-the-circular-economy-vol-1-an-economic-and-business-rationale-for-an> (дата обращения: 06.04.2023).
58. 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.
59. Cieřlik, B. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods / B. Cieřlik, P. Konieczka. – DOI 10.1016/j.jclepro.2016.11.116 // J. Clean. Prod. – 2017. (дата обращения: 09.09.2023).
60. Vadenbo, C. Multi-objective optimization of waste and resource management in industrial networks — Part II: Model application to the treatment of sewage sludge / C. Vadenbo, G. Guillén-Gosálbez, D. Saner, S. Hellweg. – DOI 10.1016/j.resconrec.2014.05.009 // Resour. Conserv. Recycl. – 2014. – № 89. – С. 41–51.
61. Alvarenga, P. Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors / P. Alvarenga, C. Mourinha, M. Farto [et al.]. – DOI doi:10.1016/j.wasman.2015.01.027 //, Waste Manag. – 2015. – № 40. – С. 44–52.

62. Li, R. Potential recovery of phosphorus during the fluidized bed incineration of sewage sludge / R. Li, W. Teng, Y. Li [et al.]. – DOI 10.1016/j.jclepro.2016.06.177 // J. Clean. Prod. – 2017. – № 140. – С. 964–970.
63. Ивлев, В. И. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа / В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В. А. Юдин [и др.] – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та. – 2017. – 44 с.
64. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт; пер. с англ. под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. – М. : Мир. – 1978. – 526 с.
65. Zhu, Y. Odor composition analysis and odor indicator selection during sewage sludge composting / Y. Zhu, G. Zheng, D. Gao [et al.] // J. Air Waste Manag. Assoc. – 2016. – № 66. – С. 930–940.
66. Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов. Том 5: Отходы. Глава 3. Удаление твёрдых отходов // МГЭИК. – 2006. – URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/5_Volume5/V5_3_Ch3_SWDS.pdf (дата обращения: 15.05.2024).
67. Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов. Том 5: Отходы. Глава 4. Биологическая обработка твёрдых отходов // МГЭИК. – 2006. – URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/5_Volume5/V5_4_Ch4_Bio_Treat.pdf (дата обращения: 15.05.2024).
68. Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов. Том 5: Отходы. Глава 5. Инсинерация и открытое сжигание отходов // МГЭИК. – 2006. – URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/russian/pdf/5_Volume5/V5_5_Ch5_IOB.pdf (дата обращения: 15.05.2024).
69. Пен, Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics / Р. З. Пен // Красноярск : СибГТУ. – Кларетианум. – 2003. – 246 с.

70. Ferguson, J. A. Calorific value of lignites from proximate analysis / J. A. Ferguson, M. W. Rowe. – DOI 10.1016/0040-6031(86)85055-9 // *Thermochimica Acta*. – 1986. – № 107. – С. 291-298. – ISSN 0040-6031.
71. Olea, R. A. Calorific value and compositional ultimate analysis with a case study of a Texas lignite / R. A. Olea, J. A. Luppens, J. J. Egozcue, V. Pawlowsky-Glahn. – DOI 10.1016/j.coal.2016.05.005 // *International Journal of Coal Geology*. – 2016. – № 162. – С. 27-33. – ISSN 0166-5162.
72. Depci, T. Co-liquefaction process olive bagasse and peat with lignite and the effect of biomasses on the products and oil yield / T. Depci, M. Karta, H. Karaca. – DOI 10.1016/j.energy.2018.05.115 // *Energy*. – 2018. – № 156. – С. 750-757. – ISSN 0360-5442.
73. Hoş-Çebi, F. Organic Geochemistry of Ağaçbaşı Yayla Peat Deposits, Köprübaşı/Trabzon, NE Turkey / F. Hoş-Çebi, S. Korkmaz. – DOI 10.1016/j.coal.2015.05.007 // *International Journal of Coal Geology*. – 2015. – № 146. – С. 155-165. – ISSN 0166-5162.
74. Paul, A. Investigation and utilization of Indian peat in the energy industry with optimal site-selection using Analytic Hierarchy Process: A case study in North-Eastern India / A. Paul, T. Deshamukhya, J. Pal. – DOI 10.1016/j.energy.2021.122169 // *Energy*. – 2022. – № 239 (122169). – ISSN 0360-5442. (дата обращения: 28.10.2023).
75. Kijo-Kleczkowska, A. Comparative thermal analysis of coal fuels, biomass, fly ash and polyamide / A. Kijo-Kleczkowska, M. Szumera, A. Gnatowski, D. Sadkowski. – DOI 10.1016/j.energy.2022.124840 // *Energy*. – 2022. – № 258 (124840). – ISSN 0360-5442. (дата обращения: 17.07.2023).
76. Zhu, Y. Enhanced recovery of phosphorus in sewage sludge-derived biochar with CaCO₃: Phosphorus speciation and slow-release phosphorus behavior / Y. Zhu, Q. Zhao, D. Li J. Li, W. Guo. – DOI 10.1016/j.seppur.2023.123325 // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – № 311. (дата обращения: 03.02.2024).

77. Praspaliauskas, M. Comprehensive evaluation of sewage sludge and sewage sludge char soil amendment impact on the industrial hemp growth performance and heavy metal accumulation / M. Praspaliauskas, J. Žaltauskaitė, N. Pedišius, N. Striūgas. – DOI 10.1016/j.indcrop.2020.112396 // *Industrial Crops and Products*. – 2020. – № 150. (дата обращения: 21.09.2023).
78. Porter, G. Manganese Solubility and Phytotoxicity Affected by Soil Moisture, Oxygen Levels, and Green Manure Additions / G. Porter, J. Bajita-Locke, N. Hue, D. Strand. – DOI 10.1081/CSS-120027637 // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. – 2004. – № 35. – С. 99-116.
79. Дьяков, М. С. Разработка технологии термоэнергетического обезвреживания избыточного активного ила нефтеперерабатывающих предприятий : специальность 03.00.16 – Экология : диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук / Дьяков Максим Сергеевич ; Пермский государственный технический университет. – Пермь, 2009. – 170 с.
80. Madadian, E. Thermal degradation of emerging contaminants in municipal biosolids: The case of pharmaceuticals and personal care products / E. Madadian, D. S. A. Simakov. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2022.135008 // *Chemosphere*. – 2022. – № 303 (Part 2). (дата обращения: 11.08.2023).
81. Mosko, J. Detailed analysis of sewage sludge pyrolysis gas: effect of pyrolysis temperature / J. Mosko, M. Pohořelý, S. Skoblia, Z. Veňo, M. Jeremiáš. – DOI 10.3390/en13164087 // *Energies*. – 2020. – № 13 (4087). (дата обращения: 05.10.2023).
82. Wang, B. Characteristic of the production of hydrogen-rich combustible gas by pyrolysis of high-ash sewage sludge / B. Wang, Y. Liu, Y. Guan, Y. Feng. – DOI 10.1016/j.jclepro.2021.130224 // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – № 334 (130224). – ISSN 0959-6526. (дата обращения: 10.12.2023).

83. Ходяшев, М. Б. Методологические подходы к разработке технологии термической утилизации твердых нефтесодержащих отходов нефтеперерабатывающих предприятий / М. Б. Ходяшев, И. С. Глушанкова, М. С. Дьяков // ЭКиП: Экология и промышленность России. – 2009. – № 11. – С. 40-43. – ISSN 1816-0395.
84. Liu, Y. Comparative study for fluidized bed pyrolysis of textile dyeing sludge and municipal sewage sludge / Y. Liu, C. Ran, A. A. Siyal [et al.]. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2020.122619 // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – № 396. (дата обращения: 12.06.2024).
85. Liu, Y. Synergistic effects of chemical additives and mature compost on reducing H₂S emission during kitchen waste composting / Y. Liu, H. Wang, H. Zhang [et al.]. – DOI 10.1016/j.jes.2023.05.030 // Journal of Environmental Sciences. – 2024/ – №139. – С.84-92.
86. Mathews, E. R. Town-scale microbial sewer community and H₂S emissions response to common chemical and biological dosing treatments / E. R. Mathews, J. L. Wood, D. Phillips [et al.]. – DOI 10.1016/j.jes.2019.06.011 // Journal of Environmental Sciences. – 2020. – № 87. – С. 133-148.
87. Luo, J. Distinct effects of hypochlorite types on the reduction of antibiotic resistance genes during waste activated sludge fermentation: Insights of bacterial community, cellular activity, and genetic expression / J. Luo, W. Huang, Q. Zhang [et al.]. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2020.124010 // Journal of Hazardous Materials. – 2021/ – № 403. (дата обращения: 18.07.2024).
88. Wang, Y. Potassium permanganate-based advanced oxidation processes for wastewater decontamination and sludge treatment: A review / Y. Wang, K. Zheng, H. Guo [et al.]. – DOI 10.1016/j.cej.2022.139529 // Chemical Engineering Journal. – 2023. – № 452(139529). (дата обращения: 19.07.2024).
89. Pagenkopf, G. K. Precipitation of metal-humate complexes / G. K. Pagenkopf, C. Whitworth. – DOI 10.1016/0022-1902(81)80020-6 // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1981. – № 43(6). – С. 1219-1222.

90. Lipczynska-Kochany, E. Effect of humate on biological treatment of wastewater containing heavy metals /E. Lipczynska-Kochany, J. Kochany. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2009.07.036 // Chemosphere. – 2009. – № 77(2). – С. 279-284.
91. Jouany, C. Wetting properties of Fe and Ca Humates / C. Jouany, P. Chassin. – DOI 10.1016/0048-9697(87)90508-0 // Science of the Total Environment. – 1987. – № 62. – С. 267-270.
92. Bao, H. Simultaneous passivation of heavy metals and removal of antibiotic resistance genes by calcium peroxide addition during sewage sludge composting / H. Bao, J. Wang, Z. Chen [et al.]. – DOI 10.1016/j.biortech.2023.129267 // Bioresource Technology. – 2023. – № 384 (129267). (дата обращения: 23.03.2024).
93. Zheng, X. CaO-assisted hydrothermal treatment combined with incineration of sewage sludge: Focusing on phosphorus (P) fractions, P-bioavailability, and heavy metals behaviors / X. Zheng, Z. Ying, Y. Feng [et al.]. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2022.136391 // Chemosphere. – 2022. – № 308-2 (136391). (дата обращения: 04.11.2023).
94. Tsybina, A. Reagent Deodorization and Detoxification of Sewage Sludge with the Production of Reclamation Material / A. Tsybina, C. Wunsch, I. Glushankova // Energies. – 2024. – №17 (987). – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/17/5/987> (дата обращения 17.08.2024).
95. Fogarassy, C. Urban wastewater management in focus of heavy metal contamination / C. Fogarassy, M. Czikkely. – DOI 10.2478/jbe-2018-0007 // YBL Journal of Built Environment. – 2018. – № 13 (6). (дата обращения: 11.03.2024).
96. Tsybina, A. Development and substantiation of approaches to the management of sewage sludge of different storage periods / A. Tsybina, C. Wunsch, I. Glushankova, A. Arduanova. – DOI 10.3390/en16155698 // Energies. – 2023. – № 16 (5698) (дата обращения 19.08.2024). (дата обращения: 01.09.2024).

97. Alipour, M. Bioavailability and eco-toxicity of heavy metals in chars produced from municipal sewage sludge decreased during pyrolysis and hydrothermal carbonization / M. Alipour, H. Asadi, C. Chen, M. R. Rashti. – DOI 10.1016/j.ecoleng.2021.106173 // Ecological Engineering. – 2021. – № 162. (дата обращения: 08.08.2024).
98. Von Wandruszka, R. The micellar model of humus / R. Von Wandruszka // Soil Science. – 1998. – № 163. (дата обращения: 16.10.2023).
99. Nieto-Velázquez, S. Estudio de las interacciones ácido húmico-metales pesados y determinación de sus constantes de estabilidad por electroforesis capilar / S. Nieto-Velázquez, L. Pacheco-Hernández, C. A. Galán-Vidal, M. E. Páez-Hernández. – DOI 10.4067/S0718-07642011000300007 // Información Tecnológica. – 2011. – № 22(3). – С. 45-54.
100. Заварзина, А. Г. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв : специальность 04.00.03 – Биогеохимия : диссертация на соискание учёной степени кандидата биологических наук / Заварзина Анна Георгиевна ; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. – Москва, 2000. – 134 с.
101. Салим К. М. А. Использование гуминовых препаратов для детоксикации и биодеградации нефтяного загрязнения : специальность 03.00.16 – Экология ; 02.00.13 – Нефтехимия : диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук / Салим Кайд Мохамед ; Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина и Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. – Москва, 2003 г.
102. Методика определения предотвращенного экологического ущерба : [принят Государственным комитетом Российской Федерации по охране окружающей среды 30 ноября 1999 г.]. – Москва, 1999. – 72 с.
103. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации от 8 июля 2010 г. №238 «Об утверждении методики

исчисления размера вреда, причинённого почвам как объекту охраны окружающей среды» : [утв. приказом Минприроды России от 8 июля 2010 г. №238]. – Москва, 2010. – 13 с.

104. Phoungthong, K. Leaching Characteristics and phytotoxic effects of sewage sludge biochar / K. Phoungthong, H. Zhang, L.-M. Shao, P.-J. He // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* – 2018. – № 20. – С. 2089–2099.
105. Gwenzi, W. Comparative short-term effects of sewage sludge and its biochar on soil properties, maize growth and uptake of nutrients on a tropical clay soil in Zimbabwe / W. Gwenzi, M. Muzava, F. Mapanda, T. P. Tauro // *J. Integr. Agric.* – 2016. – № 15. – С. 1395–1406.
106. Yue, Y. Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth / Y. Yue, L. Cui, Q. Lin, Q., G. Li, X. Zhao // *Chemosphere.* – 2017. – № 173. – С. 551–556.
107. Muhammad, S. R. Assessing the influence of sewage sludge and derived-biochar in immobilization and transformation of heavy metals in polluted soil: Impact on intracellular free radical formation in maize / S. R. Muhammad, L. Guijian, Y. Balal [et al.]. – DOI 10.1016/j.envpol.2022.119768 // *Environmental Pollution.* – 2022. – № 309 (119768). (дата обращения: 14.09.2023).
108. Sørmo, E. Stabilization of PFAS-contaminated soil with sewage sludge- and wood-based biochar sorbents / E. Sørmo, C. B. M. Lade, J. Zhang [et al.]. – DOI 10.1016/j.scitotenv.2024.170971 // *Science of the Total Environment.* – 2024. – № 922 (170971). (дата обращения: 29.05.2024).
109. Efthymiou, A. Response of bacterial communities to the application of sewage sludge biochar and *Penicillium aculeatum* in rhizosphere and bulk soil of wheat / A. Efthymiou, I. Nunes, B. Jensen, I. Jakobsen. – DOI 10.1016/j.apsoil.2023.104986 // *Applied Soil Ecology.* – 2023. – № 190 (104986). (дата обращения: 02.05.2024).
110. Godlewska, P. Ecotoxicity of sewage sludge- or sewage sludge/willow-derived biochar-amended soil / P. Godlewska, I. Josko, P. Oleszczuk. – DOI

- 10.1016/j.envpol.2022.119235 // Environmental Pollution. – 2022. – № 305 (119235). (дата обращения: 03.05.2024).
111. Filipovic, V. Modeling Water Flow and Phosphorus Sorption in a Soil Amended with Sewage Sludge and Olive Pomace as Compost or Biochar / V. Filipovic, M. Cerne, J. Šimunek [et al.] // Agronomy. – 2020. – 10 (1163). (дата обращения: 22.01.2024).
112. Razzaghi, F. Does biochar improve soil water retention? A systematic review and meta-analysis / F. Razzaghi, P. B. Obour, E. Arthur // Geoderma. – 2020. – № 361 (114055). (дата обращения: 11.05.2024).
113. Global Warming Potential Values // Greenhouse Gas Protocol. – 2014. – URL: https://ghgprotocol.org/sites/default/files/Global-Warming-Potential-Values%20%28Feb%2016%202016%29_0.pdf (дата обращения: 30.06.2024).

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

Акт внедрения в производственный процесс

УТВЕРЖДАЮ
Технический директор
ООО «Новая городская
инфраструктура Прикамья»

А. А. Политов

 2024 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
Цыбиной Анны Валерьевны
на соискание степени кандидата технических наук

В диссертационной работе Цыбиной Анны Валерьевны на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21 Геоэкология, выполненной на кафедре «Охрана окружающей среды» ФГАОУ ВО ПНИПУ, на тему «Разработка комплексной технологии утилизации осадков городских сточных вод разных сроков хранения» представлены результаты исследований по реагентной обработке и термической деструкции осадков сточных вод (далее – ОСВ) с получением вторичных продуктов — пиролизата и техногрунтов.

На основании результатов лабораторных экспериментов установлены: а) условия проведения пиролиза ОСВ в автотермическом режиме и эффективность применения пиролизата для рекультивации накопленных ОСВ; б) состав композиции реагентов и порядок обработки ОСВ для их обезвреживания, дезодорации и детоксикации с получением технического грунта.

Разработанные А. В. Цыбиной технические решения будут учитываться компанией на этапе предпроектных решений при проектировании технологий обработки образующихся ОСВ и рекультивации объекта размещения осадков сточных вод г. Перми.

