

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**Назарова Алексея Михайловича**, доктора химических наук, профессора кафедры «Охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» на диссертационную работу

**Цыбиной Анны Валерьевны**

«Утилизация осадков городских сточных вод разных сроков хранения», представленную к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21  
Геоэкология

Диссертационная работа имеет классическую структуру и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы.

Учитывая, что ежегодно в РФ образуются более 100 млн тонн осадков сточных вод (ОСВ) - представляющих собой смесь первичных осадков механической очистки (ОПО) муниципальных сточных вод (СВ) и избыточного активного ила (ИАИ), образующихся на биологических очистных сооружениях - утилизация которых является серьезной экологической проблемой, тема работы несомненно представляется актуальной.

В настоящее время в России основными методами утилизации ОСВ, содержащих широкий спектр экотоксикантов, является накопление на иловых картах и захоронение на полигонах твердых коммунальных отходов (ТКО). Более эффективные методы - использование пиролиза, адсорбентов, реагентов, связывающих токсичные примеси, окислителей и т. д. зачастую применяются без обоснованного системного подхода. Поэтому цели и задачи диссертационной работы А.В. Цыбиной - научное обоснование и разработка технологических решений по утилизации ОСВ разных сроков хранения - также являются актуальными, соответствуют паспорту специальности 1.06.21 Геоэкология, п. 17 и в ходе исследования достигнуты.

**Научная новизна.** В диссертационной работе показано влияние сроков хранения ОСВ на их свои свойства: через 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, органические вещества ОСВ вследствие выделения биогаза снижается. 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) затраты на утилизацию.

Доказано, что для утилизации ОСВ свежего выхода наиболее эффективным методом является пиролиз, проводимый с предварительной сушкой с использованием тепла пиролизных газов при температуре 400-500 °С в присутствии СаО с получением экологически безопасного пиролизата.

Показана возможность использования пиролизата в качестве адсорбента для извлечения ТМ из ОСВ 10-15-летнего срока хранения; установлена оптимальная доза

пиролизата. Снижение подвижных форм ТМ до 59 %.

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 в работе Цыбиной А.В. проведена сравнительная оценка физико-химических свойств и химического состава ОСВ разных сроков хранения. Разработаны и научно обоснованы 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 продуктов термической утилизации для обезвреживания накопленных ОСВ. Определены оптимальные параметры процессов термической и реагентной обработки ОСВ. Проведена геоэкологическая оценка разработанных технологических решений - предотвращённого экологического ущерба; сокращения объёма совокупных эмиссий парниковых газов от объектов накопления и обращения с ОСВ по сравнению с действующим сценарием; сокращения отчуждаемой земельной территории.

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.

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

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

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

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

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

Разработка технологических решений по утилизации ОСВ разных сроков хранения является актуальной задачей, направленной на снижение техногенной нагрузки на окружающую среду в городских экосистемах.

**Во второй главе** обоснован выбор методов и методик проведения исследований с описанием аналитического оборудования и параметров проведения экспериментов для исследования физико-химических свойств, химического и элементного состава ОСВ, для изучения процессов деструкции, для определения содержания ионов ТМ, для исследования процессов дезодорации ОСВ, класс опасности ОСВ.

**В третьей главе** представлены и проанализированы характеристики объекта исследования - ОСВ на биологических очистных сооружениях г. Перми - и результаты исследований процессов и продуктов термической деструкции ОСВ разных сроков хранения. Установлено, что при хранении в илонакопителе свыше 10 лет влажность ОСВ снижается на 4,7 %, зольность увеличивается на 80,7 %, высшая теплота сгорания снижается на 61,9 %. Концентрации ТМ остаются выше предельно допустимых концентраций (ПДК). Теплотворная способность ОСВ свежего выхода и малых сроков хранения близка с теплотой сгорания традиционных низкокалорийных видов топлива - бурого угля, торфа и древесной щепы (14-15 кДж/г).

На основании результатов исследования определены оптимальные условия проведения процессов сжигания и пиролиза ОСВ. Показано, что высокая зольность (80,8 %) ОСВ с длительным сроком хранения делает их сжигание нерациональным.

Анализ результатов синхронного термического анализа в среде аргона показал, что существует возможность проведения пиролиза в автотермическом режиме. Установлены условия проведения процесса пиролиза: предварительная сушка механически обезвоженных ОСВ в течение 20 мин., пиролиз при температуре 450 °С в течение 2 ч. Определён состав пиролизата, показано, что он содержит 12-14 % пироуглерода. Процесс пиролиза проводили в присутствии оксида кальция, способного связывать соединения (H<sub>2</sub>S и меркаптаны) серы в труднорастворимый сульфид кальция. В пиролизате содержание ТМ как в валовой, так и в подвижной форме ниже, чем в золе сжигания ОСВ, значительно снижается подвижность Mn, Cu и Ni. Таким образом, пиролизат ОСВ более экологически безопасен по сравнению с золой сжигания ОСВ.

Сделан вывод, что для термической обработки ОСВ малых сроков хранения более энергоэффективным, ресурсосберегающим и экологически безопасным является метод пиролиза с предварительной сушкой ОСВ. В связи с высокими капитальными и эксплуатационными затратами пиролиза обработки части ОСВ свежего выхода предложен метод реагентной обработки с получением технического грунта.

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

Использование ОСВ в качестве рекультивационного материала или почвогрунта, требует решения задач: дезодорация ОСВ (снижение эмиссий дурнопахнущих веществ), детоксикация - связывание подвижных форм ТМ в труднорастворимые соединения.

Были использованы 9 композиций различного состава и с разным соотношением ОПО и ИАИ с обеззараживающими и дезодорирующими добавками CaO, NaClO и торфа (источник гуминовых веществ). Эффективность дезодорации и обезвреживания оценивали по снижению эмиссий H<sub>2</sub>S и NH<sub>3</sub>, являющихся приоритетными одорантами, величине pH водной вытяжки и по органолептическому показателю - интенсивности запаха.

Было проведено установление уровня токсикологической опасности и определение содержания микрофлоры полученных грунтоподобных материалов методом биотестирования. Показано, что по влиянию на гидробиониты все композиции (№№ 4, 7,

9) относятся к классу IV - малоопасные, что подтверждает возможность их применения в качестве технического грунта, а также пробы обработанных осадков соответствуют нормативным санитарно-гигиеническим требованиям к качеству почвогрунтов.

Установлено, что композиция с соотношением CaO : NaClO : низинный торф: ОСВ, равным 6,33 г : 0,21 г : 47,48 г : 100 г сух.вещ. соответственно является оптимальной и наиболее эффективна в процессах дезодорации и детоксикации ОСВ, включая снижение эмиссии токсичных газов, содержания подвижных форм ТМ в водной вытяжке, биотоксичность и содержание патогенных микроорганизмов.

В работе исследовано влияние пиролизата в комбинации с гумино-минеральным комплексом «Гумиком» на эффективность детоксикации и извлечения органических примесей из ОСВ (10-15-летнего срока хранения) и способна извлекать ионы ТМ из накопленных ОСВ 10-15-летнего срока хранения. Определена оптимальная доза внесения пиролизата: 7,5 масс.% сух. вещ. пиролизата относительно сух. вещ. ОСВ. При использовании пиролизата наблюдалось снижение ХПК водной вытяжки на 30 %, что объясняется его сорбционной активностью по отношению к органическим соединениям. Обосновано, что после обработки полученный материал может быть использован в качестве технического грунта.

**В пятой главе** представлены разработанные технологические решения по утилизации ОСВ разных сроков хранения на примере ОСВ, образующихся на очистных сооружениях г. Перми. Разработанная технологическая схема, включающая 3 блока.

- (1) 50 масс.% ОСВ свежего выхода подвергается сушке и пиролизу,
- (2) 50 масс.% ОСВ свежего выхода подвергают реагентной обработке с получением «Техногрунта I»,
- (3) 10 масс.% получаемого пиролизата используют для обезвреживания накопленных ОСВ с получением «Техногрунта II».

Разработаны технологические решения по утилизации ОСВ разных сроков хранения с получением полезных продуктов. Проведена геоэкологическая оценка разработанных решений. Предотвращенный экологический ущерб составит 0,932 млрд. руб./год. Сокращение отчуждаемой земельной территории илонакопителья составит 0,6 га за квартал; эмиссии ПГ в 2050 г. будут на 741 т/год CO<sub>2</sub>-экв. Ниже, чем при действующем сценарии обращения с ОСВ и продолжат снижаться; площадь восстановленной земельной территории при обработке пиролизатом составит 1,8 га/мес.

**Выводы** диссертационной работы соответствуют поставленным задачам, обоснованы, логичны и полно отражают результаты проведенного исследования.

**Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций** подтверждается использованием комплекса современных методов исследования и анализа, применением широко известных зарубежных и российских методических документов и лабораторного оборудования. Основные научные положения базируются на классических закономерностях, а результаты не противоречат имеющимся литературным данным.

Результаты работы апробированы на научных конференциях, в том числе международных, опубликованы в соответствующих сборниках материалов конференций. По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в списки международного цитирования Web of Science.

**В то же время диссертационная работа не лишена недостатков, поэтому возник ряд вопросов, замечаний и пожеланий:**

1) На стр. 6 автор указывает на отсутствие в научной литературе экологически, экономически и технологически обоснованных подходов к выбору конкретной технологии. Однако на стр. 7 указывает солидный список известных российских и зарубежных ученых изучающих процессы утилизации ОСВ. Можно ли так уверенно говорить о полном отсутствии обосновании технологий?

2) На стр. 19 опечатка в слове «азротенках» (1 строка сверху).

3) Автор не объясняет неизменность концентраций соединений Ni в ОСВ (Стр. 46.) на фоне снижения концентрации соединений других ТМ, со сроком хранения 10-15 лет.

4) Более корректно писать ионов ТМ (если речь идет о подвижной форме или соединения ТМ, а не просто концентрация Cd, Zn и др.) (стр. 46.)

5) В таблице 3.7 (стр. 66.) - отсутствуют соединения Zn, хотя в таблице 3.3 они присутствует. С чем это связано?

6) На стр. 68 указано, что пиролизные газы содержат  $H_2S$ , меркаптаны и указано, что добавляется CaO для снижения образования  $H_2S$ . Каким образом контролировали отсутствие  $H_2S/RSH$  в пиролизных газах после добавления CaO?

7) На стр. 67 и 87 указано, что в пиролизате валовое содержание соединений ТМ Cd, Cu, Pb, Zn в десятки раз превышает ОДК в почве, т. е. ОСВ остаются токсичными для окружающей среды. Автор, однако исходя только из того, что снижается концентрация форм подвижных ТМ делает вывод о возможности использования пиролизата для детоксикации ОСВ 10-15-летнего срока хранения.

8) В чем заключается эксперименты по установлению уровня токсической опасности и на содержание патогенной микрофлоры. Почему результаты этих экспериментов не приведены? И достаточно ли их для доказательства возможности и эффективности использования пиролизата для детоксикации ОСВ?

9) Какие органические примеси содержатся в воде (стр. 95-96.) (конденсате, образующегося после пиролиза)? Насколько эффективна их очистка с применением углей АУ, ДАУ?

10) В таблице 5.1 (стр. 97.) по-видимому пропущено слово «Техногрунт II» в конце таблицы.

11) На стр. 99. автор пишет «что дымовые газы не содержат высокотоксичных соединений». Какие соединения содержат дымовые газы? В чем заключается процесс очистки и как доказана его эффективность?

12) Таблицы 5.3 и 5.4 (стр. 109.). Из каких литературных источников брали значения величин (DOC, DOC<sub>f</sub>, MCF, k,  $t_{1/2}$ , F, OX и т. д.)?

### **Заключение.**

Представленная работа по форме и содержанию отвечает требованиям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, и «Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 28.05.2024 № 27-О, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени

кандидата наук, а ее автор, Цыбина Анна Валерьевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21 «Геоэкология».

*Доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры Охраны окружающей  
среды и рационального использования  
природных ресурсов ФГБОУ ВО  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет*

**Назаров Алексей Михайлович**

« \_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

*Адрес: 450000, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1  
E-mail: Nazarovam1501@gmail.com  
Телефон: 8-960-805-22-21*

*Подпись Назарова Алексея Михайловича заверяю*

*Начальник отдела по управлению персоналом О.А. Дадаян*

*25.11.2024*  
*(подпись)*