

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора технических наук Дворецкого Дмитрия Станиславовича
на диссертационную работу Клементьева Святослава Владимировича
«Биодеструкция компонентов водной фазы гидротермального оживления биомассы
избыточного активного ила», представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 1.5.6. Биотехнология

Диссертационная работа посвящена исследованию биодеструкции компонентов водной фазы, образующейся в процессе гидротермального оживления крупнотоннажного осадка сточных вод – избыточного активного ила, с целью разработки биотехнических и технологических решений по её обезвреживанию и интеграции в действующие технологические схемы биологической очистки сточных вод.

Актуальность работы. Одной из наиболее острых проблем современной экологической биотехнологии является необходимость эффективной утилизации избыточного активного ила, ежегодный объём которого в Российской Федерации исчисляется миллионами тонн. Традиционное складирование на иловых картах не только отчуждает значительные территории, но и создаёт долговременные риски загрязнения грунтовых вод, почв и атмосферы. В этом контексте процесс гидротермального оживления (ГТО) рассматривается как перспективная технология, позволяющая перерабатывать влажные органические отходы в энергоносители – бионефть и биоуголь. Однако практическое внедрение этого метода сдерживается образованием значительного объёма побочного продукта – высокотоксичной водной фазы, содержащей органические соединения и биогенные элементы.

Диссертационная работа Клементьева С.В. представляет собой комплексное исследование, направленное на решение этой проблемы, с использованием различных биотехнологических объектов и методов для обезвреживания водной фазы ГТО: специализированных бактериальных культур и микроводорослей отдельно и в комбинированных процессах очистки, а также интеграции процесса ГТО в действующую технологическую схему биологических очистных сооружений с использованием микробного сообщества активного ила. Особую ценность работе придаёт системный подход к исследованию, сочетающий глубокое изучение микробиологических аспектов с инженерными решениями и экономическими расчётами. Это делает диссертацию фундаментально значимой и практико-ориентированной, что особенно актуально для развития отечественной биотехнологии в условиях импортозамещения.

Структура работы. Диссертация изложена на 177-ти страницах машинописного текста, состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы, включающего 225 наименований, и 2-х приложений. Работа содержит 37 рисунков, 28 таблиц.

Во введении представлена актуальность выбранной темы работы, сформулирована цель и задачи работы, проанализирована степень разработанности темы исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы по тематике диссертационного исследования. Автор последовательно рассматривает существующие методы утилизации избыточного активного ила, анализирует технологию гидротермального оживления, подробно характеризует количественный и качественный состав водной фазы ГТО и способы её обезвреживания с помощью физико-химических и биологических методов. Выполнен анализ преимуществ и недостатков различных подходов к утилизации водной фазы, что позволило автору обосновать выбор направления собственных экспериментальных исследований. Обзор содержит 143 источников литературы, включая значительное число зарубежных публикаций за последние 5 лет.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. Автор использует широкий спектр современных методов анализа: от классических микробиологических методов (выделение чистых культур, оценка физиолого-биохимических свойств) до современных физико-химических (ГХ-МС, ЯМР-спектроскопия) и молекулярно-генетических (секвенирование гена 16S рРНК). Для оценки интегральной токсичности водной фазы использованы два тест-объекта – и *Artemia salina*, что позволило получить надёжные данные о токсичности образцов водной фазы.

В третьей главе автором представлены результаты физико-химического анализа водной фазы, полученной при гидротермальном оживлении осадков первичных отстойников и избыточного активного ила. Установлено, что значения ХПК варьируют от 7,9 до 14,0 г О/дм³, а БПК₅ – от 4,6 до 8,1 г О/дм³, что указывает на высокую концентрацию органических веществ и их значительную биодоступность (коэффициент БПК/ХПК в среднем 0,59). Качественный состав водной фазы охарактеризован методами ЯМР-спектроскопии и газовой хромато-масс-спектрометрии. Впервые идентифицированы основные классы соединений: карбоновые кислоты (уксусная, бутановая, пентановая, декановая), ароматические соединения (фенол, 4-метилфенилбензамид) и гетероциклические азотсодержащие вещества (пиридин). Оценка интегральной токсичности показала, что кратность

разбавления, вызывающая гибель 50 % тест-объектов, составляет от 44,9 до 81,7 для полученный с использованием сульфата никеля в качестве катализатора.

В четвёртой главе изложены результаты выделения и исследования 11 микробных изолятов, выделенных из активного ила ПАО «Нижнекамскнефтехим». Изучены их морфологические и физиолого-биохимические свойства. Показано, что перспективные идентифицированные изоляты S7 (*P. nicotinovorans*) и S11 (*C.*) способны использовать широкий спектр субстратов и обладают амилолитической, протеолитической и липолитической активностью. Экспериментально установлено, что эффективность биодеструкции органических соединений по ХПК для изолятов) и S11 (*C. testosteroni*) составляет 69 %, 73 % и 75 % соответственно. Изучена способность бактерий к формированию биоплёнок на водной фазе различной концентрации. Показано, что при совместном культивировании *P. nicotinovorans* и *C.* формируется более массивная биоплёнка, чем в монокультурах, что указывает на синергизм микроорганизмов. В биосорбционной системе с цеолитом эффективность удаления органических веществ по ХПК достигла 81 %, ионов аммония – 41 %, фосфат-ионов – 99 %.

В пятой главе представлены результаты использования микроводорослей для доочистки водной фазы. Проведён скрининг девяти штаммов из коллекции IPPAS. Наиболее перспективными оказались *P. kessleri* IPPAS C-9 и *C. minutissima* IPPAS C-123, характеризующиеся высокой удельной скоростью роста ($\mu = 0,62$ и $0,92 \text{ сут}^{-1}$ соответственно) и эффективным удалением биогенных элементов. Показано, что последовательная двухэтапная очистка (бактерии, далее водоросли) позволяет снизить концентрацию органических веществ с 2554 до 327 мг О/дм³, аммонийного азота – с 289,8 до 51,1 мг/дм³, фосфатов – с 116 до 11,3 мг/дм³.

В шестой главе автором обоснована возможность совместной биологической очистки водной фазы с коммунально-бытовыми сточными водами. Установлено, что оптимальная концентрация водной фазы в среде составляет 1,5 % (об.), для которой эффективность удаления органических веществ по ХПК достигает 95 %, стабильно протекает процесс нитрификации ($K_N = 0,54$), остаются удовлетворительными седиментационные свойства активного ила (иловый индекс – 104 см³/г). Период адаптации активного ила к компонентам водной фазы составляет 6–8 суток. Показано, что компоненты водной фазы ингибируют преимущественно первую стадию нитрификации (окисление NH_4^+ до NO_2^-), но не оказывают бактерицидного действия, что подтверждено сохранением видового разнообразия активного ила.

В седьмой главе представлено технико-экономическое обоснование внедрения технологии гидротермального ожежения. Разработана принципиальная схема модернизации БОС г. Иннополис с интеграцией в процесс очистки реактора ГТО избыточной биомассы осадков сточных вод. Показано, что при переработке 295,6 т/год осадков образуется 44,3 т/год бионефти и 130 т/год биоугля, а водная фаза (15–17,4 м³/сут) направляется на биологическую очистку. Чистая приведённая стоимость за 10 лет составляет 12,97 млн руб., внутренняя норма доходности – 28 %, срок окупаемости – 38 месяцев. Предотвращённый экологический ущерб оценивается в 1,14 млн руб./год.

Заключение содержит краткие выводы по работе.

Список литературы содержит 225 источников. В **приложениях** представлены молекулярно-генетическая последовательность гена 16s рРНК изучаемых изолятов и акт об использовании результатов диссертационного исследования.

Степень обоснованности и достоверности результатов проведенных исследований. Научные положения и выводы, представленные в диссертации, теоретически обоснованы и подтверждены значительным объёмом экспериментальных данных, полученных на современном оборудовании с использованием стандартизированных и апробированных методик. Воспроизводимость результатов подтверждена, как минимум, трёхкратной повторностью экспериментов, статистической обработкой данных и согласованностью с литературными источниками. Все защищаемые положения аргументированы и логически вытекают из представленных экспериментальных материалов.

Новизна исследования и полученных результатов. Автором детально охарактеризован качественный и количественный состав водной фазы ГТО избыточного активного ила и осадков первичных отстойников очистных сооружений коммунально-бытовых сточных вод с применением современных физико-химических методов (ГХ-МС, ЯМР-спектроскопия). Установлено, что в её составе преобладают карбоновые кислоты (уксусная, бутановая, пентановая, декановая), ароматические соединения (фенол, 4-метилфенилбензамид) и гетероциклические азотсодержащие вещества (пиридин).

Впервые идентифицированы как эффективные деструкторы компонентов водной фазы ГТО бактериальные культуры *Pseudomonas glycinae*, *Paenarthrobacter nicotinovorans* и *Comamonas testosteroni*, выделенные из активного ила очистных сооружений нефтехимического предприятия и обеспечивающие снижение ХПК на 69-75 %.

Новым результатом является исследование биосорбционной системы «микроорганизмы – цеолит» для обезвреживания водной фазы. Показано, что совместное культивирование *P. nicotinovorans* и *C. testosteroni* в присутствии цеолита обеспечивает эффективность деструкции по ХПК 81 %, по ионам аммония – 41 %, по фосфат-ионам – 99 %.

Исследована возможность последовательной двухэтапной очистки водной фазы с использованием бактериальных культур *P. nicotinovorans* и *C. testosteroni* с последующей доочисткой микроводорослями *P. kessleri* и *C. minutissima*. Показано, что такой подход позволяет удалить до 92 % органических веществ по ХПК, 82 % аммонийного азота и 90 % фосфатов, что значительно превосходит эффективность каждого метода по отдельности.

Экспериментально обоснована возможность совместной биологической очистки водной фазы ГТО с коммунально-бытовыми сточными водами. Автором установлены оптимальная концентрация водной фазы (1,5 % об.) и период адаптации активного ила (6-8 суток), определены значения метаболического коэффициента и коэффициента нитрификации, что позволило количественно оценить влияние водной фазы на физиологическую активность микробиоценоза.

Значимость для науки и практики полученных результатов. Полученные результаты имеют фундаментальное значение для понимания процессов биодеструкции сложных органических смесей, характерных для водной фазы ГТО. Выявленные закономерности влияния состава среды и условий культивирования на активность бактерий-деструкторов расширяют теоретические основы экологической биотехнологии.

Практическая значимость работы подтверждена разработкой конкретных технических и технологических решений, а также результатами экономического обоснования разработанных решений. Предложена модернизация технологической схемы БОС г. Иннополис с интеграцией реактора ГТО, позволяющая предприятию утилизировать 295,6 т/год осадков с получением 44,3 т/год бионефти, 130 т/год биоугля и биообезвреживанием водная фаза процесса ГТО (15-17,4 м³/сут) совместно с поступающими сточными водами. Экономические расчёты показали, что период окупаемости установки составляет 3,2 года, а предотвращённый экологический ущерб – более 1,14 млн руб./год. Получен акт о намерении внедрения результатов от АО «Зеленодольск-Водоканалсервис», что свидетельствует о практической востребованности разработок.

Содержание автореферата соответствует тексту и основным положениям диссертации.

Личный вклад автора. Из анализа текста диссертации, автореферата и публикаций соискателя можно сделать вывод, что он участвовал в проведении всех экспериментальных исследований.

Следует отметить, что содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.5.6. Биотехнология (отрасль наук – технические) по п.7. «Разработка новых технологических процессов на основе микробиологического синтеза, биотрансформации, биокатализа, иммуносорбции, биодеструкции, биоокисления, и создания систем биокомпостирования различных отходов, очистки техногенных отходов (сточных вод, газовых выбросов и др.), создание замкнутых технологических систем микробиологического производства, последние с учетом вопросов по охране окружающей среды».

Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. В обзоре представлены данные, демонстрирующие большой разброс содержания компонентов в водной фазе после гидротермального ожигения в зависимости от исходного сырья (водоросли, активный ил, навоз, лигнинцеллюлоза) и условий проведения процесса. Однако автор не приводит анализа, можно ли при помощи варьирования условий реализации процесса ГТО получить состав водной фазы приемлемый для её рецикла (повторного направления) в аэротенки?

2. В обзоре не представлены диапазоны изменения химического состава и физических характеристик (плотность, вязкость и реологические свойства, склонность к расслоению, концентрация твердой фазы и размеры частиц, светопроницаемость) водной фазы после гидротермального ожигения при различных условиях. Поскольку далее в работе исследуются процессы адсорбции, культивирования и планируется перемешивание водной фазы ГТО с другими жидкими средами, представление этих данных было бы уместным.

3. В обзоре приводятся ссылки на статьи (п 1.6; 1.7) и полученные в них результаты, однако не приводятся особенности, которые дают возможность реализовать описанные в них процессы и сопутствующие этим особенностям ограничения на их реализацию. Это затрудняет анализ корректности, представленных по результатам обзора выводов.

4. В п. 2.2 представлены режимы получения водной фазы гидротермального ожигения: температура – от 240 до 280 °С, время реакции – от 10 до 60 минут, давление – от 3,2 до 6,5 МПа. Чем обусловлены столь широкие диапазоны изменения технологических параметров? Поскольку при разных режимах состав водной фазы будет меняться, остается непонятным при каких условиях получалась водная фаза ГТО, используемая в исследованиях?

5. В работе не представлены данные, позволяющие понять, чем обусловлен выбор сорбентов, используемых в исследованиях (цеолит Татарско-Шатрашанского

месторождения, сорбент, полученный в результате низкотемпературного пиролиза избыточного активного ила ПАО «Нижнекамскнефтехим»), каким образом и при каких условиях проводились эксперименты по исследованию кинетики процесса сорбции и получали изотермы?

6. В работе не представлены характеристики фотобиореактора (объем, габаритные размеры, способы освещения и аэрации, интенсивность освещения и параметры аэрации микроводорослей), что затрудняет анализ представленных результатов.

7. По результатам опытов (глава 3) делается вывод, что подтверждаются литературные данные о соединениях, присутствующих в водной фазе, но не формируется обоснованная гипотеза о том, какие микроорганизмы требуются для их утилизации и до каких концентраций веществ требуется проводить разбавление водной фазы. Не обосновывается, почему изоляты культур из активного ила очистных сооружений ПАО «Нижнекамскнефтехим» могут быть наиболее эффективны?

8. При изучении адсорбции компонентов водной фазы использовался модельный раствор фенола и представлены результаты его сорбции. Однако, реальная водная фаза ГТО содержит не одно вещество и различные взвешенные частицы, что скорее всего будет приводить к «забиванию» пор адсорбента, снижению его емкости и скорости массопереноса. В разделе не представлены данные о кинетике сорбции, что затрудняет анализ эффективности использования рассматриваемых сорбентов для организации предварительной очистки водной фазы ГТО и выбора способа реализации этого процесса (по непрерывной или периодической схеме), а также расчета требуемого количества адсорбента и времени реализации процесса. Не понятно, планируется ли дальнейшее извлечение и/или регенерация адсорбента?

9. Из представленного в главе 5 материала не совсем понятно, являются ли данные относительно эффективности очистки водной фазы микроводорослями отражением оптимальных режимов реализации процесса культивирования (освещенность, аэрация, начальная посевная концентрация, температура, разбавление водной фазы, время очистки) и на сколько чувствительны сделанные выводы к изменению этих параметров? Каким образом могут быть синхронизированы скорости очистки активным илом и микроводорослями в рамках работы единой системы?

10. Предложенная технологическая схема БОС г. Иннополис предполагает зацикливание потока водной фазы после ГТО обратно в аэротенки. Не приведет ли длительная реализация подобной схемы к накоплению тяжелых металлов в аэротенке?

Заключение.

Диссертация Клементьева Святослава Владимировича на тему «Биодеструкция компонентов водной фазы гидротермального оживления биомассы избыточного активного ила», представленная на соискание учёной степени

кандидата технических наук по актуальности затронутых вопросов, научной новизне и перспективным аспектам практической значимости отвечает требованиям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции) предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований фундаментального и прикладного характера разработаны научно обоснованные технические и технологические решения по эффективной биодеструкции компонентов водной фазы процесса гидротермального охижения избыточного активного ила, имеющие существенное значение для развития методов биотехнологии в практике очистки сточных вод.

Автор диссертации – Клементьев Святослав Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.5.6. Биотехнология.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии и оборудования
пищевых и химических производств
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Тамбовский государственный
технический университет»

« 3 » 09



Дворецкий Дмитрий Станиславович

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ТГТУ

Г.В. Мозгова
« 03 » сентября 20 16 г.

Адрес места работы: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5, помещение 2, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет».

Контактные данные: тел: +7(4752)63-94-42, e-mail: dvoretsky@yahoo.com

Специальности, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация: 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий, 05.13.01 – Системный анализ, управление и обработка информации.

Вход. № 05-9120
« 08 » 09 20 16 г.
подпись