

DOI: 10.58168/E-SESTTI2025_278-283

УДК 544.723.212

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ МЕДИ

CARBON SORBENTS FROM SEWAGE SLUDGE FOR PURIFICATION OF WATER FROM COPPER IONS

Молчанова О.Н., студентка лесопромышленного факультета ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Molchanova O.N., Student of woodworking faculty Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Новикова Л.А., кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Novikova L.A., PhD in Chemical Sciences, associate professor Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Томина Е.В., доктор химических наук, доцент, зав. кафедрой химии и биотехнологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Tomina E.V., Doctor of Chemical Sciences, associate professor, chairwoman of chemistry and biotechnology department at Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Жужукин К.В., кандидат технических наук, ст. преподаватель ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Zhuzhukin K.V., PhD in Technical Sciences, senior lecturer at Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

Аннотация: статья посвящена исследованию сорбционных свойств углеродных материалов (биоуглей), полученных из осадков сточных вод (ОСВ), собранных с очистных сооружений (ЛОС) города Воронеж. Исходный материал (ОСВ) подвергался пиролизу в муфельной печи при различных температурах (400°C, 500°C, 600°C), что позволило получить три фракционные группы углей (U400, U500, U600) с размером частиц 200-300 мкм. Химический состав образцов углей определен методом рентгеноспектрального анализа. Эффективность использования полученных углей для сорбционной очистки сточных вод от тяжелых металлов оценена в водных растворах, содержащих 320 мг/л ионов меди (Cu^{2+}). Показано увеличение времени достижения сорбционного равновесия, а также степени очистки воды (7-50%) в ряду $\text{U400} < \text{U500} < \text{U600}$.

Abstract: the article is devoted to the study of the sorption properties of carbon rich materials (biochars) obtained from sewage sludge collected from sewage treatment plants in Voronezh. The starting material was pyrolyzed in a muffle furnace at various temperatures (400°C, 500°C, 600°C), which allowed to obtain three fractional groups of biochars (U400, U500, U600) with a particle size of 200-300 microns. Chemical composition of biochar samples was determined

by X-ray spectral analysis. The efficiency of use of obtained biochar samples for sorption treatment of wastewater from heavy metals was assessed in aqueous solutions containing 320 mg/dm^3 of copper ions. It was shown an increase in time of sorption equilibrium, as well as the rate of water purification (7-50%) in the order $U400 < U500 < U600$.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, осадок сточных вод, сорбция, тяжелые металлы, ионы меди, очистка сточных вод, экология.

Keywords: carbon sorbents, sewage sludge, sorption, copper ions, water treatment, ecology.

Осадки сточных вод (ОСВ), образующиеся в результате обработки бытовых и промышленных стоков на очистных сооружениях, представляют серьезную экологическую проблему [1]. В России ежегодно образуется более 100 миллионов кубических метров осадков с влажностью до 96%. Эти отходы содержат вредные газы, такие как сернистый, углекислый и метан, загрязняющие атмосферу, а также органические и неорганические соединения, снижающие качество природных вод и почвы и оказывающие негативное влияние на здоровье людей [2]. Для решения проблемы утилизации осадков необходимо использовать эффективные методы переработки (технология остеклования, минерализация в метантенках или аэробных стабилизаторах с дальнейшим механическим обезвоживанием и др.). [1-3]. Одним из эффективных методов переработки ОСВ является пиролиз, который снижает объем отходов ОСВ до 50%, превращает осадки в материал с высоким содержанием углерода (биоуголь) и обеспечивает возможность создания новых ресурсов, например, углеродных сорбентов, востребованных для очистки сточных вод от различных загрязнителей (тяжелые металлы, органические соединения и др.) [1, 4-6].

Состав ОСВ, представляющих собой гетерогенную смесь протеинов, углеводов, жиров, органических и неорганических веществ, а также бактерий, вирусов, диоксинов, небioresлагаемых соединений, тяжелых металлов и др. [1], непостоянен и существенно меняется в зависимости от состава сточных вод и специализации предприятия. Как следствие, физико-химические характеристики получаемых биоуглей, будут определяться составом ОСВ, а также выбором метода и условиями обработки ОСВ [1, 4-8].

Целью данной работы явилось изучение возможности получения новых углеродных сорбентов на основе осадка сточных вод и оценка их сорбционной способности к ионам тяжелых металлов для последующего использования в технологиях очистки водных сред.

Объектами исследования являлись образцы новых углеродных сорбентов U400, U500, U600, полученные пиролизом осадка сточных вод очистных сооружений г. Воронеж при 400, 500 и 600 °С, соответственно. Получившиеся угли измельчали и рассеивали на фракции 200-300 мкм. Химический состав образцов углей установлен методом рентгеноспектрального анализа, сорбционная способность образцов определена в водных растворах 0,01 н CuSO_4 при времени сорбции 10-240 мин (соотношение сорбент/раствор=1:100, $t=20^\circ\text{C}$). Для количественного определения ионов меди в растворах использовали фотоколориметрический метод [9, 10].

Химический состав (Таблица 1) исходного образца ОСВ и образца угля U600 определяются преимущественно углеродом и кислородом, за счет присутствия органических веществ в воде, а также примесями кремния, кальция, алюминия, фосфора, железа, серы,

калия и магния. В результате пиролиза, химический состав образца изменился в пользу повышения содержания углерода (на 5%), Al – в ~2 раза, Si – в ~3 раза, фосфора – незначительно, микроэлементов Mg, Ca, K, Fe – в ~2-7 раз, тогда как содержание кислорода (на 10%) и серы (незначительно) снизилось, что обусловлено протеканием комплекса реакций разложения органических соединений, образования летучих соединений и их удаления, коксообразования и др. [1].

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов ОСВ и угля U600

Образец	Элементный состав, ат. %										Итого
	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	
ОСВ	55,95	40,16	0,20	0,64	1,17	0,70	0,25	0,06	0,78	0,09	100,00
U600	59,04	30,15	0,35	1,21	3,70	0,96	0,20	0,44	3,30	0,65	100,00

В процессе пиролиза формируется пористая структура результирующего материала, которая наряду с физико-химической активностью поверхности определяет его сорбционную способность. Исследование кинетики сорбции ионов Cu^{2+} из 0,01 н водного раствора CuSO_4 показало, что сорбционная способность полученных материалов постепенно возрастает с увеличением длительности процесса, стремясь к предельному значению адсорбции. Быстрее всего равновесие установилось для образцов U400 (~40 мин) и U500 (~80 мин), а медленнее всего для образца U600 (~210 мин), для которого скорость сорбции различна на разных этапах процесса. Емкость сорбентов к ионам меди заметно возрастает от 15 до 94 мг/г в ряду $\text{U400} < \text{U500} < \text{U600}$, что указывает на положительное влияние более высокой температуры пиролиза на формирование сорбционной способности полученных углей. Для образца U600 сорбционная емкость в 3,6 и 6 раз выше, чем для образцов U400 и U500, соответственно.

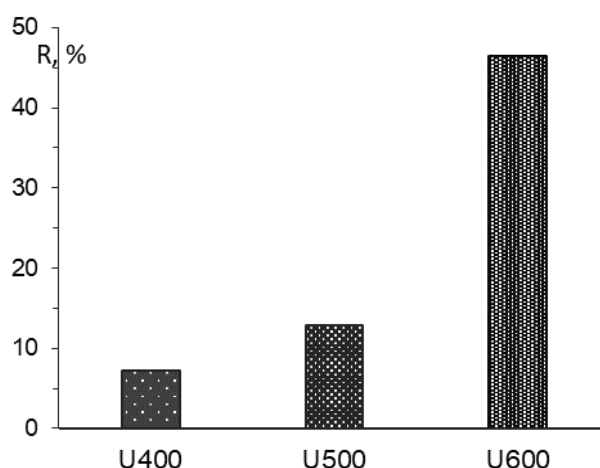


Рисунок 1. Степень очистки воды от ионов меди Cu^{2+} углеродными сорбентами U400, U500 и U600 при сорбции из 0,01 н р-ра CuSO_4

Эффективность очистки воды (Рис. 1), рассчитанная по выражению $R = \frac{c_0 - c_p}{c_0} \cdot 100 \%$,

для исследуемых углей возрастает с увеличением температуры пиролиза и достигает удовлетворительных значений (~46 %) для образца U600, а при увеличении массы вводимого сорбента составляет более 85 %.

Таким образом, проведенное исследование демонстрирует перспективность использования ОСВ для получения углеродных сорбентов и разработки эффективных и экологически безопасных технологий очистки сточных вод с использованием вторичного сырья.

Список литературы

1. Salman Raza Naqvi, Rumaisa Tariq, Muhammad Shahbaz, Muhammad Naqvi, Muhammad Aslam, Zakir Khan, Hamish Mackey, Gordon Mckay, Tareq Al-Ansari, Recent developments on sewage sludge pyrolysis and its kinetics: Resources recovery, thermogravimetric platforms, and innovative prospects, Computers & Chemical Engineering, Volume 150, 2021, 107325. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107325>.
2. О. В. Янцен, Н. С. Севрюгина, В. А. Герасимов, А. П. Сторожев/ Выбор эффективной технологии утилизации осадков сточных вод // Природообустройство. – 2020. – № 5. – С. 117-123. – DOI 10.26897/1997-6011/2020-5-117-123. – EDN QXТТХК. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44407586>.
3. Hoang S. A. et al. Treatment processes to eliminate potential environmental hazards and restore agronomic value of sewage sludge: A review //Environmental Pollution. – 2022. – Т. 293. – С. 118564. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749121021461>.
4. Д. Ю. Киселев, А. Р. Валеева, А. И. Валиуллина, Р. М. Хазиахмедова. В. Н. Башкиров, А. Н. Грачев / Применение твердых продуктов пиролиза иловых осадков для очистки фильтрата ТКО // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2024. – № 2(162). – С. 24-34. – DOI 10.26730/1999-4125-2024-2-24-34. – EDN VYVXVX.
5. M.J. Martin, E. Serra, A. Ros, M.D. Balaguer, M. Rigola Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment // Desalination and Water Treatment. - 2004. - С. 1389-1394. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.011>.
6. Bagreev A, Bashkova S, Locke DC, Bandosz TJ (2001) Sewage sludge derived materials as efficient adsorbent for removal of hydrogen sulfide. Environ Sci Technol 35:1537–1543 DOI: 10.1021/es001678h (<https://doi.org/10.1021/es001678h>)
7. K.M. Smith, G.D. Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham, Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications, Water Research, Volume 43, Issue 10, 2009, Pages 2569-2594, – URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038>.

8. Koshlak H. Synthesis of zeolites from coal fly ash using alkaline fusion and its applications in removing heavy metals //Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 13. – С. 4837. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/13/4837>.

9. Новикова, Л. А., Томина, Е. В., Молчанова, О. Н., Жукова, Е. А., Дорошенко, А. В., Тюпина, Е. А. (2024). Сорбция ионов меди из водных растворов высокодисперсными ферритами кобальта и цинка. Сорбционные и хроматографические процессы, 24(5), 695-710. – URL: <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/12509>.

10. Молчанова О.Н., Новикова Л.А., Томина Е.В. Изучение сорбционного извлечения ионов меди из модельных сточных вод новыми сорбентами на основе ферритов металлов // Циркулярная экономика для целей устойчивого развития отраслей и территорий : материалы Национальной научно-практической конференции, Воронеж, 14-15 мая 2024 г. / отв. ред. Т. Л. Ищенко ; М-во науки и высшего образования РФ, ФГБОУ ВО «ВГЛУ». – Воронеж, 2024. С. 249-253. – URL: <https://vgltu.ru/nauka/konferencii/2024/materialy-nacionalnoj/>. – Текст : электронный.

References:

1. Salman Raza Naqvi, Rumaisa Tariq, Muhammad Shahbaz, Muhammad Naqvi, Muhammad Aslam, Zakir Khan, Hamish Mackey, Gordon Mckay, Tareq Al-Ansari, Recent developments on sewage sludge pyrolysis and its kinetics: Resources recovery, thermogravimetric platforms, and innovative prospects, Computers & Chemical Engineering, Volume 150, 2021, 107325. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107325>.

2. O. V. Yanzen, N. S. Sevryugina, V. A. Gerasimov, A. P. Storozhev/ The choice of an effective technology for the disposal of sewage sludge // Environmental management. 2020. – No. 5. – pp. 117-123. – DOI 10.26897/1997-6011/2020-5-117-123. – EDN QXTTXK. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44407586>

3. Hoang S. A. et al. Treatment processes to eliminate potential environmental hazards and restore the agronomic value of sewage sludge: A review //Environmental Pollution. – 2022. – Vol. 293. – pp. 118564. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749121021461>.

4. D. Y. Kiselev, A. R. Valeeva, A. I. Valiullina, R. M. Khaziakhmedova. V. N. Bashkirov, A. N. Grachev/ Application of solid pyrolysis products of sludge sediments for the purification of MSW filtrate // Bulletin of the Kuzbass State Technical University. – 2024. – № 2(162). – Pp. 24-34. – DOI 10.26730/1999-4125-2024-2-24-34. – EDN VYVXVX.

5. M.J. Martin, E. Serra, A. Ros, M.D. Balaguer, M. Rigola Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment // Desalination and Water Treatment. - 2004. - pp. 1389-1394. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.011>.

6. Bagreev A, Bashkova S, Locke DC, Bandosz TJ (2001) Sewage sludge derived materials as efficient adsorbent for removal of hydrogen sulfide. Environ Sci Technol 35:1537–1543 DOI: 10.1021/es001678h. – URL: <https://doi.org/10.1021/es001678h>.

7. K.M. Smith, G.D. Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham, Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications,

Water Research, Volume 43, Issue 10, 2009, Pages 2569-2594. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038>.

8. Koshlak H. Synthesis of zeolites from coal fly ash using alkaline fusion and its applications in removing heavy metals //Materials. – 2023. – Vol. 16. – no. 13. – S. 4837. – URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/13/4837>.

9. Novikova, L. A., Tomina, E. V., Molchanova, O. N., Zhukova, E. A., Doroshenko, A.V., Tyupina, E. A. (2024). Sorption of copper ions from aqueous solutions with highly dispersed cobalt and zinc ferrites. Sorption and Chromatographic Processes, 24(5), 695-710. – URL: <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/12509>.

10. Molchanova O.N., Novikova L.A., Tomina E.V. Study of sorption extraction of copper ions from model wastewater with new sorbents based on metal ferrites // Circular economy for the sustainable development of industries and territories : proceedings of the National Scientific and Practical Conference, Voronezh, May 14-15, 2024 / ed. by T. L. Ishchenko ; Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, VGLTU. – Voronezh, 2024. pp. 249-253. – URL: <https://vgltu.ru/nauka/konferencii/2024/materialy-nacionalnoj/>. – Text : electronic.