

DOI: 10.58168/TBiEc2025_12-18

УДК 543.544

АНАЛИЗ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БИОУГЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

ANALYSIS OF THE SORPTION CAPACITY OF BIOCHARS OF VARIOUS NATURE

Баранова П.Е., студентка ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Ходосова Н.А., к.х.н., доцент ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Томина Е.В., доктор химических наук, заведующая кафедрой химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Мануковская В.Е., студентка ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия.

Baranova P.E., student, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia.

Khodosova N.A., candidate of Chemical Sciences, associate professor, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia.

Tomina E.V., DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia.

Manukovskaya V.E., student, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia.

Аннотация: в работе показана возможность использования отходов деревоперерабатывающей промышленности и очистных сооружений в качестве сорбентов. Карбонизацией при 500⁰С получены биоугли на основе опилок тополя и осадка сточных вод, установлен практический выход продукта, проведена щелочная модификация для улучшения сорбционной способности. Определен элементный состав исходных биоуглей и физико-химические характеристики образцов до и после модификации. Установлено, что щелочная обработка увеличивает влажность, насыпную плотность и сорбционную способность образцов. Формы изотерм для двух видов углей различной природы имеют сопоставимую форму, что говорит об идентичности механизма сорбции.

Abstract: the paper shows the possibility of using waste from the wood processing industry and wastewater treatment plants as sorbents. Biochars based on poplar sawdust and sewage sludge were obtained by carbonization at 500⁰C, the practical yield of the product was established, and alkaline modification was carried out to improve the sorption capacity. The elemental composition of the original biochars and the physicochemical characteristics of the samples before and after modification were determined. It was found that alkaline treatment increases the moisture content, bulk density, and sorption capacity of the samples. The isotherm shapes for two types of coals of different nature have a comparable shape, which indicates the identity of the sorption mechanism.

Ключевые слова: осадок сточных вод, древесина тополя, сорбция, краситель метиленовый синий, биоуголь.

Keywords: sewage sludge, poplar wood, sorption, methylene blue dye, biochar.

В большинстве современных отраслей промышленности используются процессы сорбционной очистки вод. Адсорбционная технология является одним из наиболее доступных способов очистки сточных вод и выбросов на предприятиях [1]. При очистке городских сточных вод образуется значительное количество осадков. Обработка и утилизация осадков сточных вод представляют собой важнейший этап функционирования современных очистных сооружений.

На фоне глобального экономического роста отмечается устойчивая тенденция к существенному увеличению объемов образования осадков сточных вод (ОСВ): каждый год на очистных сооружениях городов Российской Федерации образуется около 70–80 млн/ м³ отходов такого типа [2].

Осадок сточных вод – это сложная полидисперсная суспензия, концентрация которой составляет 0,25–12% твёрдых веществ по массе [3], состоящая из минеральных и органических веществ различного состава и происхождения, которые могут быть отделены от сточных вод с помощью различных видов обработки, таких как механическая, биологическая или физико-химическая. Утилизация огромного количества осадка требует значительных затрат на эксплуатацию водоочистных сооружений, а значит необходимы соответствующие стратегии повторного использования. Основными способами утилизации осадка являются сжигание, захоронение на санитарных полигонах или использование в качестве удобрения для улучшения структуры почвы, почвенного буфера и почвенной подкормки [4]. В процессе сжигания осадка возможно получение биоуглей, способных выполнять роль сорбентов.

Древесные отходы, образующиеся в процессе деревопереработки, оказывают серьезную экологическую нагрузку и заставляют искать способы утилизации отходов. Использование отходов деревоперерабатывающей промышленности для получения новых углеродных сорбентов представляется удачным решением. Биоуголь является эффективным биосорбентом для множества загрязняющих веществ из сточных вод благодаря своим физико-химическим характеристикам и экономическим преимуществам. Трансформация осадков сточных вод и отходов лесопиления в сорбенты является экологически перспективной технологией, демонстрирующей устойчивую тенденцию к широкому внедрению [5].

Тополь представляет собой перспективное сырье для биотопливной промышленности, благодаря высокой скорости регенерации после срубki, способности культивироваться на неплодородных землях. Образующиеся при его переработке отходы (до 30% от исходной биомассы) нуждаются в инновационных подходах к утилизации, что может стать моделью для других видов древесных отходов [6].

Модифицированный биоуголь демонстрирует более высокую эффективность адсорбции красителей по сравнению с исходным материалом, при этом традиционно используются методы физической и химической модификации [7].

Цель исследования состояла в получении образцов биоугля из осадков сточных вод (БОСВ) и опилок древесины тополя (БТ) и сопоставлении физико-химических и сорбционных характеристик.

На начальных стадиях пиролиза (ниже 400°C) происходит преимущественное удаление физически связанной воды и испарение легколетучих алифатических компонентов, что вызывает интенсивное газовыделение и существенное уменьшение массы продукта. При превышении температурного порога 400°C наблюдается постепенная деструкция труднолетучих соединений с одновременным выделением летучих фракций и образованием ароматических структур, приводящая к более плавному снижению выхода.

При термической обработке сырья при температурах менее 400°C происходит преимущественное удаление влаги и легколетучих органических соединений. Увеличение температурного режима или продолжительности обработки в низкотемпературном диапазоне способствует возрастанию щелочности получаемого биоугля. В то же время, продление времени обработки при высоких температурах не оказывает существенного влияния на кислотно-щелочные характеристики конечного продукта.

Исследования адсорбционных свойств показали, что оптимальные показатели йодного числа достигаются при использовании пониженных температур пиролиза (порядка 500°C) и сокращенного времени пребывания в реакторе. Данная закономерность объясняется модификацией содержания летучих компонентов и изменением количества активных центров на поверхности материала, что подтверждается результатами корреляционного исследования.[8]

В исследовании использовались два типа сырья: опилки тополя и осадок сточных вод. Процесс карбонизации опилок тополя выполняли в герметичном реакторе при следующих условиях: температура обработки: 500°C, продолжительность процесса: 3 часа, скорость нагрева: 10°C/мин.

Выход продуктов карбонизации составил: 39% для угля из тополиных опилок и 65% для биоугля из осадков сточных вод.

Модификацию полученных образцов проводили 2М раствором КОН при следующих параметрах: соотношение образец: модификатор = 1:4, температура модификации: 21°C. После обработки образцы промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы при 105-110°C. Концентрацию метиленового синего (МС) определяли фотометрически на приборе КФК-2 ($\lambda = 660$ нм) согласно методике ГОСТ 4453-74. Равновесную сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_H - C_P) * V}{m},$$

где A – количество адсорбированного красителя, мг/г, C_n – начальная концентрация раствора, мг/дм³, C_p – равновесная концентрация раствора, мг/дм³, V – объем раствора, дм³, m – масса образца, г.

В органической части осадка сточных вод могут содержаться в среднем: углерод 50–55%, кислород 25–30%, азот 10–15%, водород 6–10%, фосфор 1–3% и сера 0,5–1,5% [9]. Методом энергодисперсионного анализа определен элементный состав исследуемых биоуглей, представленный на диаграмме 1.

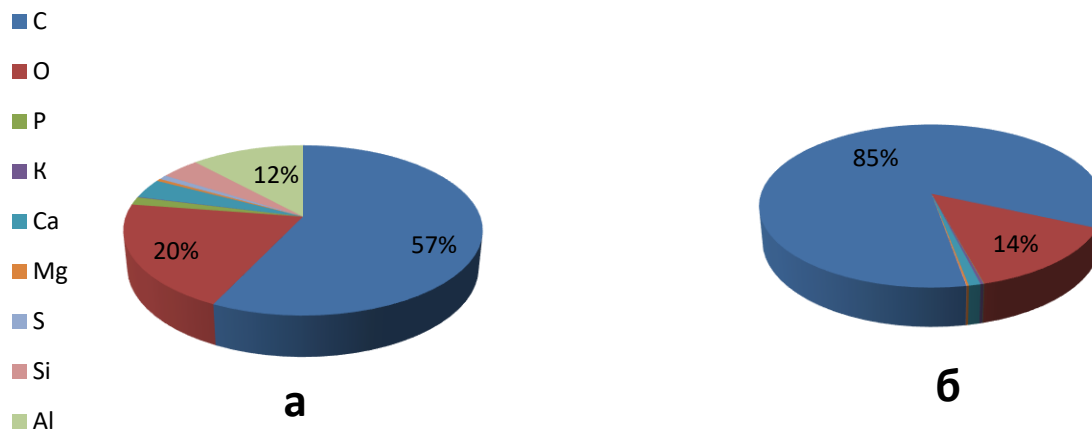


Диаграмма 1 - Элементный состав (ат. %) образцов исходного биоугля (а-БОСВ, б-БТ)

Можно отметить, что биоуголь на основе ОСВ содержит на 33 % меньше углерода и на 30 % больше кислорода, также в составе есть сера и алюминий, остальные элементы в следовых количествах.

Для исходных и модифицированных образцов определены физико-химические характеристики (табл.1).

Таблица 1 - Физико-химические характеристики исходных и модифицированных биоуглей

Образец	Влажность, W, %	Насыпная плотность, г/л	pH	A, мг/г по МС
БТ	3,7	378,5	7,3	0,41
БТ +КОН	4,3	405,7	7,5	0,49
БОСВ	3,5	324,50	7,8	0,32
БОСВ+КОН	6,2	345,8	7,8	0,43
Примечание: БТ, БОСВ – биоуголь тополь, осадок сточных вод; БТ(БОСВ) +КОН – биоуголь, модифицированный раствором КОН				

Исходные образцы биоуглей имеют близкие по величине значения влажности и насыпной плотности. Значение рН для образцов углей, полученных на основе опилок тополя, имеет близкую к нейтральному значению величину, для БОСВ характерна слабощелочная реакция. Модификация раствором КОН способствует увеличению насыпной плотности биоугля на ~7%. Полученный результат обусловлен образованием пористых материалов с большей удельной поверхностью и уменьшением размера фракции биоуглей [10].

Для исследуемых образцов получены изотермы сорбции красителя метиленового синего, рекомендованного для оценки сорбционной способности (рис. 1).

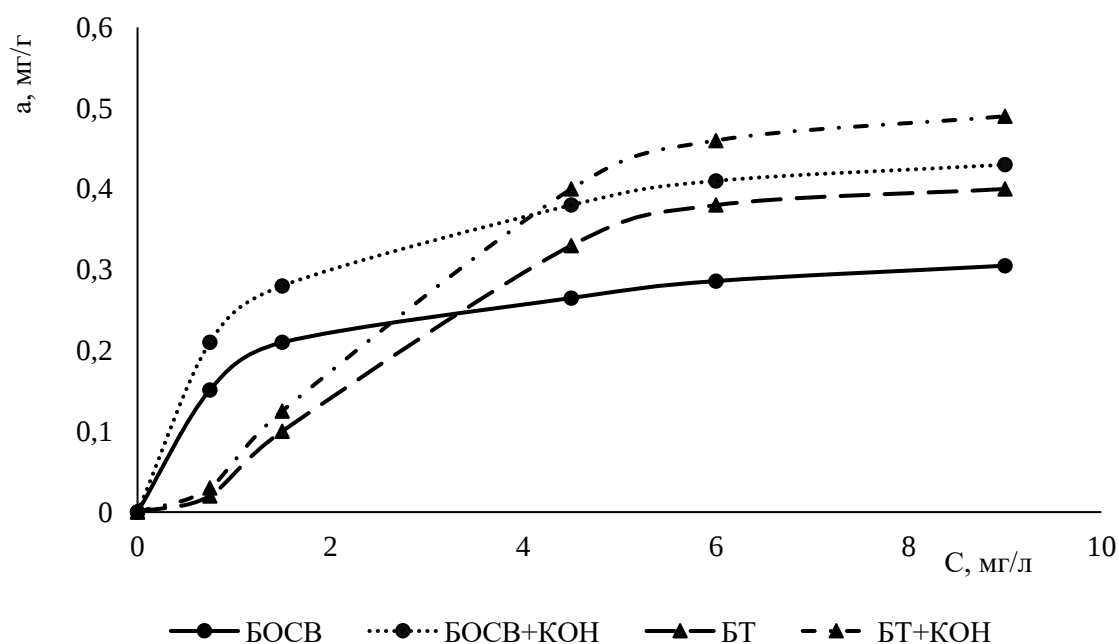


Рисунок 1 - Изотермы сорбции на образцах биоуглей

Все изотермы, согласно классификации БЭТ, можно отнести к изотермам Ленгмюра, характерным для микропористых образцов с небольшой величиной удельной поверхности. При низких концентрациях красителя, вид изотерм у образцов различный: для БОСВ характерен более выпуклый к оси концентрации наклон, а для биоугля из опилок тополя – вогнутая форма. Аналогичную форму имеют изотермы, полученные для модифицированных образцов биоуглей. Воздействие щелочи стимулирует сорбцию красителя на 19-34 % в зависимости от образца, вероятно, это связано с возрастанием пористости и возникновением отрицательного зарядом на модифицированных биоуглях.

Список литературы

1. Sahu J., Karri R.R., Zabed H.M., Shams S., Qi. X. Current perspectives and future prospects of nano- biotechnology in wastewater treatment // Separation & Purification Reviews. 2021. v.50. p.139-158. DOI: 10.1080/15422119.2019.1630430
2. Khodosova N.A., Tomina E.V., Manukovskaya V.E., Baranova P.E. The influence of the nature of raw materials on the biochars characteristics // BIO Web of Conferences. 2024.145.03004. DOI:10.1051/bioconf/202414503004
3. M. Lundin. et al.Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options // Resources Conservation and Recycling.2004.v.41 p.255–278
4. Babatunde AO, Zhao YQ. Constructive approaches toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial Reuses // Critical Reviews In Environmental Science and Technology. 2007. v.37. p.129–64.
5. Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е., Ищенко Т.Л. Применение биоугля на основе осадка сточных вод в природоохранных целях // Материалы международной научной конференции ученых и студентов «энергосберегающие и экологически чистые технологии в лесной промышленности». 2024. DOI:10.58168/E-SEFTFI2024_203-207
6. Song Cheng, Mingliang Meng, Baolin Xing, Changliang Shi, Yanhe Nie, Daping Xia, Guiyun Yi , Chuanxiang Zhang, Hongying Xia. Preparation of valuable pyrolysis products from poplar waste under different temperatures by pyrolysis: Evaluation of pyrolysis products // Bioresource Technology. 2022. v. 364. p. 128011. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.128011
7. A. Kumar, T. Bhattacharya, W. A. Shaikh, S. Chakraborty, D. Sarkar and J. K. Biswas. Biochar Modification methods for augmenting sorption of contaminants // Current Pollution Reports. 2022. t. 8. p. 519–555. DOI:10.1007/s40726-022-00238-3
8. Junna Sun, Fuhong He, Yinghua Pan, Zhenhua Zhang. Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types // Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science. 2016. t. 67. v. 1 .p. 12-22. DOI:10.1080/09064710.2016.1214745
9. Gherghel A., Teodosiu C., De Gisi S. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy // Journal of Cleaner Production. 2019. v. 228. p. 244–263. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.240
10. Carrot P.J.M., Ribeiro Carrot M.M.L., Mourao P.A.M. Pore size control in activated carbons obtained by pirolysis under different conditions of chemically impregnated corc. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2006. v.73. p. 120-127.

References

1. Sahu J., Karri R.R., Zabed H.M., Shams S., Qi. X. Current perspectives and future prospects of nano- biotechnology in wastewater treatment // Separation & Purification Reviews. 2021. v.50. p.139-158. DOI: 10.1080/15422119.2019.1630430
2. Khodosova N.A., Tomina E.V., Manukovskaya V.E., Baranova P.E. The influence of the nature of raw materials on the biochars characteristics // BIO Web of Conferences. 2024.145.03004. DOI:10.1051/bioconf/202414503004
3. M. Lundin. et al.Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options // Resources Conservation and Recycling.2004.v.41 p.255–278
4. Babatunde AO, Zhao YQ. Constructive approaches toward water treatment works sludge management: an international review of beneficial Reuses // Critical Reviews In Environmental Science and Technology. 2007. v.37. p.129–64.
5. Khodosova N.A., Tomina E.V., Manukovskaya V.E., Ishchenko T.L. Application of biochar based on sewage sludge for environmental protection purposes // Proceedings of the international scientific conference of scientists and students "Energy-saving and environmentally friendly technologies in the forest industry". 2024. DOI:10.58168/E-SEFTFI2024_203-207
6. Song Cheng, Mingliang Meng, Baolin Xing, Changliang Shi, Yanhe Nie, Daping Xia, Guiyun Yi , Chuanxiang Zhang, Hongying Xia. Preparation of valuable pyrolysis products from poplar waste under different temperatures by pyrolysis: Evaluation of pyrolysis products // Bioresource Technology. 2022. v. 364. p. 128011. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.128011
7. A. Kumar, T. Bhattacharya, W. A. Shaikh, S. Chakraborty, D. Sarkar and J. K. Biswas. Biochar Modification methods for augmenting sorption of contaminants // Current Pollution Reports. 2022. t. 8. p. 519–555. DOI:10.1007/s40726-022-00238-3
8. Junna Sun, Fuhong He, Yinghua Pan, Zhenhua Zhang. Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types // Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science. 2016. t. 67. v. 1 .p. 12-22. DOI:10.1080/09064710.2016.1214745
9. Gherghel A., Teodosiu C., De Gisi S. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy // Journal of Cleaner Production. 2019. v. 228. p. 244–263. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.240
10. Carrot P.J.M., Ribeiro Carrot M.M.L., Mourao P.A.M. Pore size control in activated carbons obtained by pirolysis under different conditions of chemically impregnated corc. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2006. v.73. p. 120-127.