

Д. А. Павликова, Ю. Н. Картушина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА С ПОЛУЧЕНИЕМ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Ключевые слова: избыточный активный ил, утилизация, пиролиз, сорбент

В работе представлены исследования возможности получения сорбента из избыточного активного ила сооружений биологической очистки сточных вод методом термического разложения в отсутствие кислорода (пиролиза). Подобраны параметры пиролиза избыточного активного ила для получения углей. Приняты неизменяемые данные эксперимента: влажность избыточного ила не более 5%, размер частиц ила не более 0.5-1 мм; скорость нагрева в печи до заданных температур 5 °С/мин. Проведена оценка влияния пиролиза при температурах 550-650 °С и времени выдержки в печи 0.5-1 ч. на характеристики получаемых углей. Параметры подобраны исходя из свойств избыточного активного ила, его схожести с биомассой растений по содержанию углерода в пересчёте на сухую массу. Оценена полнота формирования пористой структуры карбонизата в зависимости от различных параметров пиролиза. Оценка проводилась методом определения сорбционной эффективности по метиленовому оранжевому. Установлено, что избыточный активный ил возможно использовать для получения сорбционных материалов. Наилучшие показатели сорбционной эффективности достигаются при скорости нагрева отхода в печи 5 °С/мин, температуре пиролиза 600-650 °С и времени выдержки 1 ч. Это также означает более полное развитие пористой структуры сорбционного материала. Также показано, что дальнейшее повышение температуры пиролиза в значительности не влияет на сорбционную ёмкость и, наоборот, может привести к ухудшению качества углей. Выявлено, что уголь, полученный методом пиролиза избыточного активного ила, обладает сорбционной эффективностью по метиленовому оранжевому, близкой к требуемой для осветляющих активных углей марок ОУ-А и ОУ-Б и достаточной для углей марок ОУ-В и ОУ-Г.

D. A. Pavlikova, Yu. N. Kartushina

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF RECYCLING EXCESS ACTIVATED SLUDGE TO PRODUCE SORPTION MATERIAL

Keywords: excess activated sludge, utilization, pyrolysis, sorbent.

The paper presents research on the possibility of obtaining sorbent from excess activated sludge from biological wastewater treatment facilities by thermal decomposition in the absence of oxygen (pyrolysis). Parameters for the pyrolysis of excess activated sludge to produce charcoal were selected. The following experimental data were accepted as constant: moisture content of excess activated sludge not exceeding 5%, particle size of sludge not exceeding 0.5-1 mm; heating rate in the furnace to the specified temperatures of 5 °C/min. The effect of pyrolysis at temperatures of 550-650 °C and a holding time in the furnace of 0.5-1 hour on the characteristics of the obtained coals was evaluated. The parameters were selected based on the properties of excess activated sludge and its similarity to plant biomass in terms of carbon content in dry weight. The completeness of the formation of the porous structure of the carbonized material was evaluated depending on various pyrolysis parameters. The evaluation was carried out by determining the sorption efficiency using methylene orange. It was established that excess activated sludge can be used to obtain sorption materials. The best sorption efficiency indicators are achieved at a waste heating rate in the furnace of 5 °C/min, a pyrolysis temperature of 600-650 °C, and a holding time of 1 hour. This also means more complete development of the porous structure of the sorption material. It has also been shown that further increasing the pyrolysis temperature does not significantly affect the sorption capacity and, on the contrary, can lead to a deterioration in the quality of the coals. It has been found that coal obtained by pyrolysis of excess activated sludge has a sorption efficiency for methylene orange close to that required for clarifying activated coals of grades OU-A and OU-B and sufficient for coals of grades OU-V and OU-G.

Введение

Избыточный активный ил (ИАИ) - распространённый в России отход очистных биологических сооружений. Каждый год в стране образуется 3.5 миллиардов тонн ИАИ. Наиболее частым методом обращения с ИАИ является захоронение. 90 % из общего объёма образующегося отхода складывается на иловых картах, где происходит его сушка в результате воздействия факторов окружающей среды. При этом под складирование отчуждаются огромные территории, в последствие становящиеся непригодными для восстановления и дальнейшего использования.

Низкий процент переработки ИАИ вызвал необходимость в разработке технологий, позволяющих

эффективно утилизировать отход. Существует несколько направлений утилизации ИАИ с получением различного сырья и продукции [1]:

- получение органоминеральных удобрений;
- изготовление кормовых добавок;
- получение топлива;
- получение сорбентов [2].

В настоящей работе рассматривается направление получения сорбентов из избыточного активного ила. Этот способ утилизации основан на пиролизе ила с получением активированного угля.

Актуальность работы состоит в больших объёмах образования ИАИ и низком проценте его утилизации, за счёт чего увеличивается площадь земель, отчуждаемая под иловые полигоны.

Цель данной работы - изучение возможности получения сорбента из ИАИ методом пиролиза.

Основные параметры пиролиза и свойства сырья

Пиролиз - это процесс термического разложения органических материалов при высоких температурах в отсутствие кислорода [3]. При разложении биомассы не происходит горения (окисления), за счёт чего возможно получение углеродного материала пористой структуры. С помощью пиролиза получают сорбенты из различной биомассы растений [4]: бамбук, скорлупа орехов, древесина, солома и др. Основным компонентом сорбента является аморфный уголь (углерод). Активный уголь представляет собой материал с высоко развитой пористостью, получаемый из углеродистого сырья [5]. Большое количество пор определяет его высокую сорбционную активность [6], благодаря которой активные угли широко распространены в промышленности. Активные угли повсеместно применяются в качестве сорбентов для очистки, дезодорации, осветления и разделения воздушных сред, питьевых и сточных вод.

Избыточный активный ил представляет собой живую и отмершую биомассу бактерий, которых в зависимости от ила может насчитываться до 45 видов [7]. ИАИ в пересчёте на сухое вещество содержит 70-90% углерода. Подобный процент содержания углерода позволяет предположить, что существует возможность получения активных углей из избыточного активного ила [8].

Время пиролиза влияет на выход продуктов относительно их агрегатного состояния. Пиролиз органических материалов и веществ проводится в различных диапазонах температур, что зависит от типа сырья, условий и желаемых продуктов процесса. Так, при более высоких скоростях пиролиза разлагается газообразное сырьё, а при более низких жидкое и твёрдое [9]. Выявлено [10], что наиболее большой процент получения карбонизата (до 50%) происходит при медленном низкотемпературном пиролизе при относительно низких температурах.

Скорость нагрева также влияет на сорбционную эффективность получаемого сорбента. Экспериментально получена зависимость развитости пористой структуры от скорости нагрева [11]. Зависимость показывает, что при больших скоростях происходит разрушение пористой структуры карбонизата, что, соответственно негативно сказывается на сорбционной активности. Также при медленном нагреве наиболее полное формирование пористой структуры происходит на более низких температурах пиролиза.

Влажность сырья определяет то, насколько долго необходимо его карбонизировать. Биомасса, содержащая большое количество влаги, будет нагреваться медленнее, а затраты энергии на процесс увеличатся [12]. Вследствие этого и длительность пиролиза мно-

гократно возрастёт. Для избежания замедления карбонизации берётся избыточный активный ил, высушенный до влажности 5%.

Размер частиц сырья также влияет на интенсивность карбонизации. Более крупные частицы приводят к неравномерному нагреву материала, что ведёт к менее быстрому термическому разложению [13]. Неравномерность формирования пористой структуры влечёт за собой дополнительные энергетические затраты. Избыточный активный ил представляет собой хлопья размером 0.5-1 мм, которые слипаются в более крупные комки [14]. Для увеличения эффективности пиролиза рекомендуется измельчение комков избыточного активного ила.

Интервал температур выбран по схожему органическому сырью, такому как биомасса растений. Древесина карбонизируется при температурах 400-700 °C [15]. Таким образом, для исследования выбирается медленный пиролиз ИАИ при температурах 550-650 °C, скорости нагрева 5 °C/мин и времени выдержки 0.5-1 ч.

Экспериментальная часть

Исходным сырьём служил избыточный активный ил с городских очистных сооружений г. Волгограда. Отход был предварительно высушен до влажности 5%. Пробы массой 10 г помещались в тигли. Затем наполненные активным илом тигли запечатывались глиной, для ограничения поступления кислорода во время карбонизации. Запечатанные тигли помещали в муфельную печь, разогревали со скоростью 5 °C/мин до температур в интервале от 550 до 650 °C и оставляли в ней на время от 0.5 до 1 ч для проведения карбонизации. Полученный карбонизат остужался до температуры 20-30 °C, измельчался до фракции 0.5-1 мм для проведения анализа сорбционной ёмкости. Образцы, полученные при карбонизации ИАИ при различных температурах/времени далее в работе обозначены как K550/30, K550/60, K600/30, K600/60, K650/30, K650/60.

Сорбционная эффективность образцов определялась по методике ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия» с помощью адсорбции метиленового оранжевого (метилоранж)». Суть методики заключается во внесении навески угля массой 0,1 г в водный раствор индикатора метилоранжа концентрацией 1500 мг/дм³. Полученная суспензия взбалтывается в течение 20 минут, после чего берётся 1 мл раствора и разбавляется в 100 раз. У полученного разбавленного раствора с помощью фотоэлектрокалориметра типа КФК-2, настроенного на длину волны 410 нм, измеряется оптическая плотность, по которой затем по градуировочному графику определяется концентрация индикатора в осветлённом растворе.

Полученные экспериментальные данные исследования сорбционной ёмкости полученного угля по метиленовому оранжевому представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений сорбционной ёмкости исследуемых образцов карбонизата

Table 1 – The results of measurements of the sorption capacity of the studied carbonizate samples

Образцы	Температура пиролиза, °С	Время выдержки, мин	Скорость нагрева, °С/мин	Сорбционная ёмкость по МО, мг/г
K550/30	550	30	5	48.75
K550/60		60		53.75
K600/30	600	30		108.75
K600/60		60		193.75
K650/30	650	30		127.5
K650/60		60		200

Обсуждение результатов

Время выдержки в печи значительно влияет на сорбционную ёмкость карбонизата: образцы K550/30, K600/30 и K650/30 обладают меньшей ёмкостью по сравнению с образцами K550/60, K600/60 и K650/60. При этом ёмкостью образцов, полученных как при выдержке 30 мин., так и при 60 мин., растёт по величине. Это связано с тем, что пористая структура не способна сформироваться за такой короткий промежуток времени карбонизации. Однако при скорости нагрева 5 °С/мин и максимальной температуре пиролиза сорбционная эффективность также максимальная. Такая зависимость является следствием того, что помимо времени выдержки образцов на пиролиз влияет и время, за которое ИАИ нагревается в печи до заданной температуры. Тем не менее, время выдержки образцов в 1 ч позволяет добиться наиболее полного формирования пористой структуры сорбента. Зависимость сорбционной ёмкости от температуры представлена на рисунке 1.

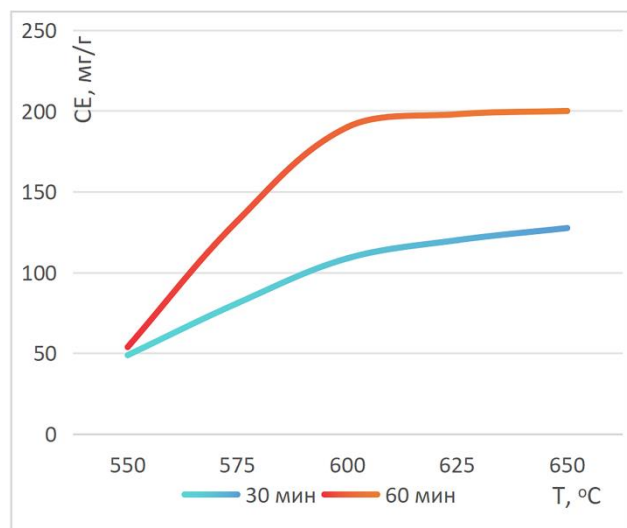


Рис. 1 – Зависимость сорбционной ёмкости от температуры пиролиза и времени выдержки в печи

Fig. 1 – The dependence of the sorption capacity on the pyrolysis temperature and the exposure time in the furnace

Следует отметить, что различия между образцами K550 и K600 гораздо больше, чем между K600 и K650. Меньшая разница между сорбционными свойствами полученных углей сообщает о замедлении увеличения поверхности сорбента ввиду достижения полноты формирования структуры в промежутке от 600 до 650

°С. На основании данной информации можно предположить, что дальнейшее повышение температуры не только не будет влиять на сорбционную ёмкость угля, но и, возможно, приведёт к её уменьшению за счёт схлопывания пор, а также уменьшение выхода угля за счёт обгара органической массы.

Заключение

Выявлена возможность получения пористого сорбционного материала из избыточного активного ила методом пиролиза. Исследовано влияние температуры и времени выдержки в печи на карбонизацию избыточного активного ила.

Установлено, что при скорости нагрева 5°С/мин наиболее полное развитие пористой структуры достигается при температурах от 600 °С. При этом наиболее оптимальные температуры для карбонизации ИАИ составляют 600-650 °С.

Показано, что образцы K600/60 и K650/30 обладают сорбционной эффективностью (193.75 и 200 мг/г соответственно) близкой к необходимой по ГОСТ 4453-74 для осветляющих углей марок ОУ-А и ОУ-Б (210 и 205 мг/г соответственно). Это делает возможным, при дальнейшей активации, получать активные угли, не уступающие по эффективности древесным. В то же время, для углей марок ОУ-В и ОУ-Г адсорбционная активность по метиленовому оранжевому не нормируется. Таким образом, из избыточного активного ила возможно получать угли, которые могут соответствовать требованиям ГОСТ 4453-74.

Литература

1. Duan, Guang & Su, Rui & Li, Deng, Adv. Mat. Res., 773, 353-361 (2013). DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.773.353.
2. Yu-huan Li, Feng-min Chang, Bo Huang, Ya-peng Song, Hong-yu Zhao, Kai-jun Wang, 266, Article 117053 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117053>.
3. А. Ю. Крылова, Е. Г. Горлов, А. В. Шумовский, 6, 55-64 (2019). DOI: 10.1134/S0023117719060100.
4. М. М. Тху. Дисс. канд. тех. Наук, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, 2021. 107 с.
5. Abdulbari A. Ahmad, Abdulraqueeb Alwahbi, Laila A. Al Khatib, Hani Dammag, Biomass-Based Activated Carbon. IntechOpen, London, 2024. pp. 406.
6. Abechi S.E., Gimba C.E., Uzairu A., Dallatu Y.A., Res. J. Chem. Sci., 3, 7, 54-61 (2013). DOI:10.3390/ma12020241.
7. Ю. А. Поминчук. Дисс. канд. биол. наук, ПетргУ, Петро-заводск, 2011. 123 с.
8. Shaker M., Ghazvini A.A.S., Cao W., Riahifar R., Ge Q., New Carbon Materials, 36, 3, 546-572 (2021) DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60038-0.

9. Dhyani V., Bhaskar T. A, Renewable Energy, 129, B, 695–716 (2018). DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035.
10. Н.Г. Хутская, Г.И. Пальченок, Энергосберегающие технологии термической конверсии биомассы и лигнинкарбонатных отходов. Белорусский национальный технический университет, Минск, 2015. 61 с.
11. И.П. Иванов, Е.В. Веприкова, Н.В. Чесноков, Журнал СВУ, 2, 15, 265–274 (2022). DOI: 10.17516/1998-2836-0291.
12. Nizamuddin S., Baloch H.A., Griffin G.J., Mubarak N.M., Bhutto A.W., Abro R., Mazari S.A., Ali B.S., Renewable and sustainable energy reviews, 73, 1289–1299 (2017). DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.122.
13. В. В. Хасхачих, О. М. Ларина, Г. А. Сычев, Г. Я. Герасимов, В. М. Зайченко, Теплофизика высоких температур, 59, 3, 467–480 (2021). DOI: 10.31857/S0040364421030078.
14. Л. А. Николаева, Р. Я. Исхакова, Биологическая очистка сточных вод предприятий нефтехимического комплекса и энергетики. КГЭУ, Казань, 2021. 90 с.
15. А. Д. Чугунов, В сб. Наука сегодня: реальность и перспективы, Маркер, Вологда, 2017. С. 19–20.
5. Abdulbari A. Ahmad, Abdulraqueeb Alwahbi, Laila A. Al Khatib, Hani Dammag, Biomass-Based Activated Carbon. IntechOpen, London, 2024. pp. 406
6. Abechi S.E., Gimba C.E., Uzairu A., Dallatu Y.A., Res. J. Chem. Sci., 3, 7, 54–61 (2013). DOI:10.3390/ma12020241
7. Yu. A. Pominchuk. Dissertation of the candidate. biol. nauk, PetrSU, Petrozavodsk, 2011. 123 p.
8. Shaker M., Ghazvini A.A.S., Cao W., Riahifar R., Ge Q., New Carbon Materials, 36, 3, 546–572 (2021) DOI: 10.1016/S1872-5805(21)60038-0
9. Dhyani V., Bhaskar T. A, Renewable Energy, 129, B, 695–716 (2018). DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035
10. N.G. Khutskaya, G.I. Palchenok, Energy-saving technologies of thermal conversion of biomass and lignin-carbonate waste. Belarusian National Technical University, Minsk, 2015. 61 p.
11. I.P. Ivanov, E.V. Veprikova, N.V. Chesnokov, SibFU Journal, 2, 15, 265–274 (2022). DOI: 10.17516/1998-2836-0291
12. Nizamuddin S., Baloch H.A., Griffin G.J., Mubarak N.M., Bhutto A.W., Abro R., Mazari S.A., Ali B.S., Renewable and sustainable energy reviews, 73, 1289–1299 (2017). DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.122
13. V. V. Khashachikh, O. M. Larina, G. A. Sychev, G. Ya. Gerasimov, V. M. Zaichenko, High temperature thermophysics, 59, 3, 467–480 (2021). DOI: 10.31857/S0040364421030078
14. L. A. Nikolaeva, R. Ya. Iskhakova, Biological wastewater treatment of petrochemical complex and energy enterprises. KSPEU, Kazan, 2021. 90 p.
15. A. D. Chugunov, In the collection Science Today: reality and prospects, Marker, Vologda, 2017. pp. 19–20

References

1. Duan, Guang & Su, Rui & Li, Deng, Adv. Mat. Res., 773, 353–361 (2013). DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.773.353
2. Yu-huan Li, Feng-min Chang, Bo Huang, Ya-peng Song, Hong-yu Zhao, Kai-jun Wang, 266, Article 117053 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117053>
3. A. Y. Krylova, E. G. Gorlov, A.V. Shumovsky, 6, 55–64 (2019). DOI: 10.1134/S0023117719060100
4. M. M. Thu. Dissertation of the Candidate of Technical Sciences. Russian Academy of Sciences, Mendeleev Russian Technical Technical University, Moscow, 2021. 107 p.

© Д. А. Павликова – магистрант кафедры «Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности» (ПЭБЖ), Волгоградский государственный технический университет (ВГТУ), Волгоград, Россия, alxkonig@gmail.com; Ю. Н. Картушина – к.геол.-мин.н., доцент кафедры ПЭБЖ, ВГТУ, kartysina@rambler.ru.

© D. A. Pavlikova – Master-student of Industrial Ecology and Safety (IES) Department, Volgograd State Technical University (VSTU), Volgograd, Russia, alxkonig@gmail.com; Yu. N. Kartushina – PhD (Geological-Mineralogical Sci.), Associate professor of IES department, VSTU, kartysina@rambler.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 18.04.25.

Дата принятия рукописи в печать – 03.06.25.