

С. В. Буренков, А. Н. Грачев, С. В. Свергузова,
Р. З. Галимова, И. Г. Шайхиев

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: избыточный активный ил, пиролиз, моделирование, твердый остаток пиролиза, метиленовый синий, адсорбция.

Проведены исследования по пиролизу избыточного активного ила, образующегося в процессе биологической очистки сточных вод. Кратко приведены сведения о возможных путях использования избыточного активного ила в различных отраслях народного хозяйства. Определены некоторые показатели влажного и высушенного образцов осадка от биологической очистки сточных вод. Проведены термодинамические исследования и выявлен диапазон температур, в которых наблюдается разложение органической составляющей сухого вещества избыточного активного ила ($200\text{--}600^{\circ}\text{C}$). Приведены допущения, учитываемые при моделировании процесса пиролиза илового осадка, и проведено моделирование процесса пиролиза исследуемого сырья. Определено количества образующихся при пиролизе газообразных, жидких и твердых продуктов. Выявлен состав и высшая теплота сгорания твердого остатка пиролиза. Определены значения удельной площади, среднего диаметра и объема пор полученного твердого остатка различных фракций. Исследованы сорбционные характеристики твердого остатка пиролиза по отношению к реперному веществу – красителю марки «Метиленовый синий». Построена изотерма адсорбции красителя на сорбенте и обсчитана в рамках моделей Ленгмиора, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Определено, что процесс наиболее адекватно описывается моделью Темкина, что указывает на мономолекулярную адсорбцию. Вычислнная энергия Гиббса указывает на протекание физической адсорбции. Сделан вывод о возможности использования твердого остатка пиролиза в качестве сорбента для очистки сточных вод от загрязнений органического и неорганического происхождения.

S. V. Burenkov, A. N. Grachev, S. V. Sverguzova,
R. Z. Galimova, I. G. Shaikhiev

MODELING OF THE PYROLYSIS PROCESS OF EXCESS ACTIVE SLUDGE TO OBTAIN CARBON SORBENT AND ITS APPLICATION FOR WASTEWATER TREATMENT

Keywords: excess activated sludge, pyrolysis, modeling, solid pyrolysis residue, methylene blue, adsorption.

Research has been conducted on the pyrolysis of excess activated sludge formed during the biological treatment of wastewater. Brief information is provided on possible ways of using excess activated sludge in various sectors of the national economy. Certain indicators of wet and dried samples of sediment from biological wastewater treatment are determined. Thermodynamic studies were conducted and the temperature range ($200\text{--}600^{\circ}\text{C}$) in which the organic component of the dry matter of excess activated sludge decomposes was identified. Assumptions taken into account when modeling the pyrolysis process of sludge are presented, and the pyrolysis process of the studied raw material is modeled. The amount of gaseous, liquid, and solid products formed during pyrolysis is determined. The composition and highest heat of combustion of the solid pyrolysis residue are identified. The specific surface area, average diameter, and pore volume of the solid residue of various fractions are determined. The sorption characteristics of the solid pyrolysis residue in relation to the reference substance, methylene blue dye, are investigated. An isotherm of dye adsorption on the sorbent was constructed and calculated within the framework of the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich models. It was determined that the process is most adequately described by the Temkin model, which indicates monomolecular adsorption. The calculated Gibbs energy indicates physical adsorption. It was concluded that the solid pyrolysis residue can be used as a sorbent for purifying wastewater from organic and inorganic contaminants.

Введение

Сточные воды (СВ) образуются на всех этапах промышленного производства и представляют реальную угрозу для всех компонентов окружающей среды. В этой связи, на всех крупных предприятиях различных отраслей промышленности предусмотрена очистка СВ на соответствующих сооружениях, которые включают механический, физико-химический, биологический и обеззараживающий блоки [1].

На сооружениях механического блока осуществляется удаление крупнодисперсных примесей, таких как листья деревьев, сигаретные окурки и пустые пачки, бумага, частицы породы, смываемые с территории города и предприятий и т.д.

На сооружениях блока физико-химической очистки происходит извлечение мелкодисперсных частиц дисперсной фазы за счет различных методов, таких как коагуляция, флокуляция, отстаивание и др. Укрупненный осадок подвергается осаждению в первичных отстойниках за счет сил гравитации. В случае присутствия в СВ нерастворимых в воде органических соединений с меньшей чем у воды плотностью, таких как жиры, углеводороды (нефть и продукты ее переработки и др.), пленки латексов и полимеров, последние всплывают и удаляются с верхней части первичных отстойников или жироловок.

После сооружений физико-химической очистки, сточная жидкость, подвергается очистке в аппаратах биологической очистки, как правило, в аэротенках, за счет жизнедеятельности консорциума различных

групп микроорганизмов, использующих загрязняющие вещества в качестве источника пищи. Консорциум микроорганизмов носит название «активный ил». В процессе усвоения растворенных загрязняющих веществ из СВ, наблюдается увеличение биомассы активного ила. Прирост биомассы активного ила носит название «избыточный активный ил» (ИАИ) и удаляется осаждением во вторичных отстойниках, находящихся после аэротенков.

На последней стадии очистки, СВ подвергается обеззараживанию для истребления болезнетворных микроорганизмов различными методами. Очищенная и обеззараженная вода направляется, как правило, в природные водоисточники или возвращается в рецикл для хозяйственных нужд предприятия.

На всех стадиях очистки СВ образуются твердые отходы, объем которых зависит от характера производства и объемов очищаемых стоков. После первой стадии очистки, в качестве твердых отходов выделяют, как говорилось выше, крупнодисперсные примеси органического и неорганического характера, которые вывозятся на площадки шламонакопителей для дальнейшего хранения или компостирования.

После сооружений второго блока очистки сточных вод, как правило, в качестве твердых отходов выделяют коагулум после осуществления процесса флотации и всплывшие нерастворимые в воде органические соединения (нефтепродукты, жиры, полимерная пленка и др.). Коагулум, как правило, также захоранивается на песковых площадках или возможно его использование для строительства дорог, рекультивации оврагов, карьеров и т.д. Органические отходы после отстаивания необходимо подвергать дальнейшей утилизации и, если возможно, рекуперации во вторичные материальные ресурсы [2].

Наибольший объем твердых отходов образуется после биологической очистки сточных вод в виде ИАИ. Проблема его утилизации остро стоит во всем мире. Последний представляет собой сложный органический минеральный комплекс, органическая часть которого представлена биомассой микроорганизмов и частично разложившимися окисленными органическими веществами в составе СВ, содержащими, в том числе, фосфорсодержащие и азотсодержащие соединения. Органическая часть ИАИ, в основном, состоит из вещества белкового происхождения (до 50 %) при содержании углеводов и жиров, соответственно, до 10 и 30 % [3]. Элементный состав сухого вещества ИАИ составляет, в среднем, 40,6 % углерода, 9,4 % азота и 1,9 % фосфора [4].

Выявлено, что объемы образования ИАИ огромны и составляют 750 м³ на каждые 100000 м³ очищаемых СВ. Ежегодно во всем мире образуется более 200 млн. тонн сухого вещества осадков с очистных сооружений [5]. Объем образования осадков от биологической очистки СВ в Российской Федерации составляет более 100 млн. т. с влажностью 90 % или около 2 млн. т/год по сухому веществу [6].

Влажность ИАИ составляет более 99 %, что затрудняет его дальнейшую переработку. В этой связи, для снижения объемов осадка ИАИ, последний подвергают обезвоживанию с использованием различных устройств, таких как ленточные и барабанные пресс-

фильтры, центрифуги и др. и методов, таких как, в частности, ультразвуковое воздействие [7]. Данные методы позволяют снизить влажность осадка ИАИ до 75-95 % [8].

Объемы образования ИАИ, как говорилось выше, довольно высоки и поэтому возникает проблема его дальнейшего использования. Как показано в мировых литературных источниках, одним из путей использования ИАИ является его использование в качестве удобрения и мелиоранта почв [9-11]. Большие объемы ИАИ могут найти применение в индустрии производства строительных материалов, таких как керамзит [12-14], кирпич [15, 16], бетонные конструкции [16-18] и др. Еще одним способом утилизации осадка биологической очистки СВ является его сжигание для получения энергии [19]. Простое сжигание ИАИ связано с большими энергетическими затратами, что экономически невыгодно. К тому же возникает проблема дальнейшей утилизации образующейся золы. Более выгодным является получение из ИАИ карбонизатов или активированных углей [20-22] и использование последних для очистки СВ от различных загрязняющих веществ.

В связи с вышеизложенным, в настоящей работе исследовался процесс получения карбонизатов из ИАИ путем пиролиза и исследование некоторых сорбционных характеристик сорбента.

Экспериментальная часть

Для исследований использовался ИАИ, образующийся при биологической очистке сточных вод. У последнего определялись такие характеристики как влажность [23], зольность [24], содержания летучих веществ и нелетучего углерода [25].

Элементный состав осадков (органическая и неорганическая часть) проводился с использованием рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра марки «S8 Tiger (Bruker, Германия)», который позволяет определять элементный состав твердых, порошкообразных и жидким образцов в диапазоне от бора до урана в вакууме или атмосфере гелия.

ИК спектры проб сухого вещества ИАИ получали на ИК Фурье-спектрометре марки «Инфалюм ФТ-08» в диапазоне 600 – 4000 см⁻¹.

Графики дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) получались с использованием термоанализатора марки «NETZSCH STA 449 C».

Значение удельной поверхности, диаметра и размера пор проводилось на анализаторе площади поверхности и размера пор марки «Nova 1200e». Взвешивание навесок проводилось на лабораторных электронных весах марки «AND GH-200».

Обсуждение результатов

Первоначально определялись значения влажности, зольности, содержания летучих веществ и нелетучего остатка влажного и сухого вещества ИАИ, приведенные в таблице 1.

Элементный анализ сухого вещества ИАИ показал наличие следующих элементов: С- 48,4 %, Н – 6,39 %, N – 2,54 %, S – 1,47 %, Ca -2,80 %, Fe- 1,13 %, содержание других элементов – менее 1 %. ИК-

спектр сухого вещества ИАИ показал наличие множества различных функциональных группировок, таких как, в частности, O-H, C=O, C=C, N-H, CH₂ и CH₃, C—O—C и других.

Таблица 1 - Некоторые физико-химические показатели влажного и сухого вещества ИАИ

Table 1 - Some physicochemical indicators of wet and dry matter of excess active sludge (EAS)

Параметр	Иловый осадок	
	на влажную массу	на сухую массу
	Содержание, %	
Зольность	7,1	26
Летучие вещества	17,9	66,1
Нелетучий углерод	2,1	7,9
Влажность	72,9	-
Высшая теплота сгорания, кДж/кг	-	18755

На рис. 1 и 2 представлены полученные кривые ТГА, ДТА, показывающие скорость потери массы и

тепловые эффекты, происходящие при термическом разложении ИАИ с различной скоростью нагрева (5-15 °C/мин).

На графических зависимостях, приведенных на рисунках 1 и 2, очевидно проявление 3 областей разложения осадка биологической очистки: сушка, которая осуществляется в интервале температур до 200 °C, само термическое разложение органической части ИАИ в интервале температур 200-600 °C и прокаливание углеродистого остатка при температурах выше 600 °C. Для интенсификации процесса удаления излишней влаги из ИАИ, исследован процесс сушки обезвоженного ИАИ в сушильной установке собственной конструкции [26]. Выявлено, что продолжительность сушки должна быть не менее 1,5 ч после загрузки сырья в сушилку, а температура сушки – не менее 200 °C.

По данным ТГА, разложение осадка ИАИ происходит в диапазоне температур 200–600 °C. Мертвые микроорганизмы и липиды начинают разлагаться при 200–300 °C. Затем происходит разложение белков, органических полимеров и целлюлозных компонентов при температуре 300 – 600 °C. Эти стадии реакции происходят одновременно из-за высоких скоростей нагрева, и основными продуктами этих реакций являются тяжелые смолы, легкие газы и частицы угля. Реакции первичного термического разложения и конденсации ароматических соединений в углеродистый осадок конкурируют между собой.

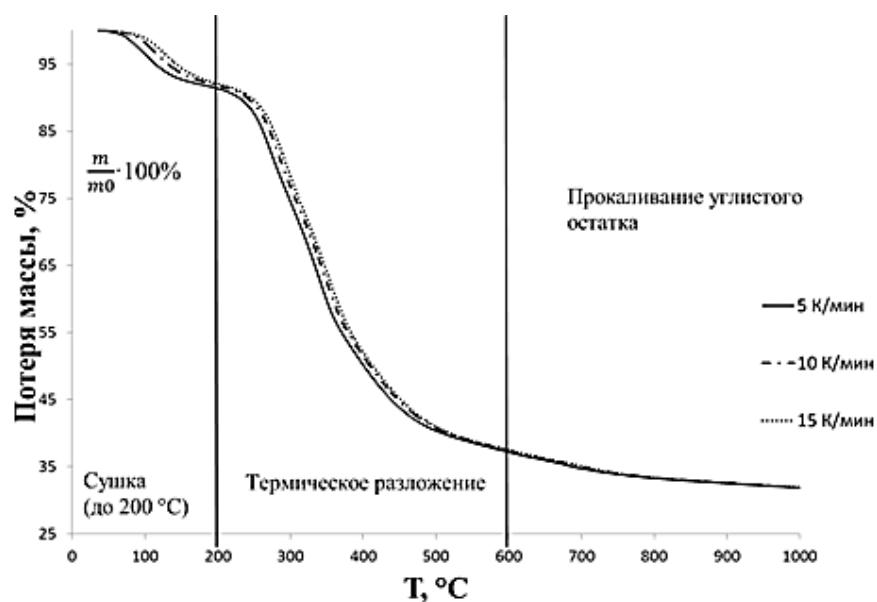


Рис. 1 – Зависимость потери массы при термическом разложении при различных скоростях нагрева сухого вещества ИАИ

Fig. 1 – Dependence of mass loss during thermal decomposition at different heating rates of dry EAS material

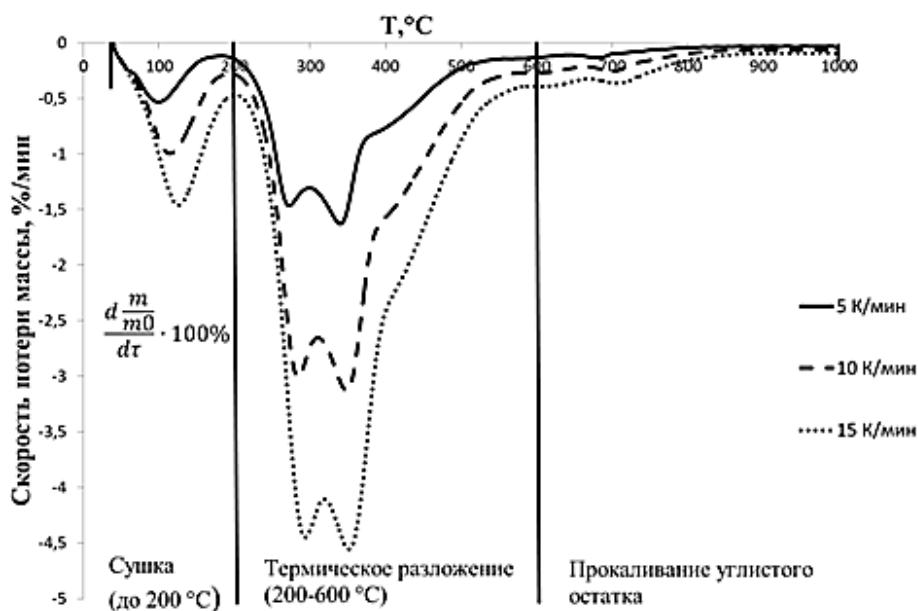


Рис. 2 – Скорость изменения массы при термическом разложении ИАИ при различных скоростях нагрева ИАИ

Fig. 2 – Rate of mass change during thermal decomposition of EAS at different heating rates of EAS

Термическое разложение высушенного ИАИ в отсутствие механической активации с математической позиции представляет собой задачу тепломассообмена в пористой среде при наличии химических превращений [26]. При этом математическая модель этого процесса должна предусматривать следующие основные физико-химические процессы:

- перенос энергии и массы в твердой пористой среде;
- химические реакции термического разложения;
- перенос энергии и массы в парогазовой фазе.

Учитывая сложность процесса термического разложения, для разработки математической модели на данной стадии приняты следующие допущения:

1. Высушенный иловый осадок ЦБП представляет собой твердую нерегулярную пористую дисперсную систему со средним размером зерен около 2 мм. В этой связи, целесообразно рассмотреть модель термического разложения без учета уравнений переноса и фильтрации компонентов в рамках внутренней задачи. По данному представлению в процессе термического разложения неизбежна фрагментация пористого каркаса с образованием каналов и свободным истечением продуктов реакции. Образованные дефектами структуры каналы обеспечивают отвод парогазовой смеси из зоны термического разложения в окружающую среду.

2. Продукты пиролиза и каркас конденсированной фазы находятся в состоянии локального термического равновесия, т.к. размер пор мал, а скорость движения продуктов пиролиза по пористому каркасу незначительна, то есть температура парогазовой смеси и пористого каркаса в масштабе локального объема равны (однотемпературная модель) [26];

3) Парогазовая смесь, образующаяся в процессе термического разложения, подчиняется закону идеального газа, поскольку процесс протекает при до-

статочно высоких температурах и давлении, значительно ниже критического для данных парогазовых смесей [26];

4) Поскольку миграция продуктов термического разложения в пористом каркасе осуществляется через макропоры и при пиролизе возникают значительные перепады давления в масштабе диффузационного распространения (до 20 – 80 кПа) [26], эвакуация газообразных продуктов пиролиза из зоны термического разложения конденсированной фазы осуществляется по модели идеального вытеснения;

5) Учитывая сложность и многостадийность механизма деполимеризации и вторичного реагирования продуктов, механизм термического разложения илового осадка представляем в виде формального одностадийного процесса с образованием трёх основных групп продуктов термического разложения (углистый осадок, смесь паров и неконденсируемый газ). При этом полагаем, что разложение исходного осадка осуществляется в виде формальной необратимой реакции по схеме ниже:

6) Эффективные коэффициенты и теплофизические характеристики системы «парогазовая смесь – пористый каркас» в процессе термического разложения изменяются линейно в зависимости от относительной доли прореагировавшего сырья (безразмерной концентрации C): 0 – состояние, соответствующее исходному иловому осадку, 1 – его полное термическое разложение [26];

7) Из-за сильного различия температурных режимов сушки и пиролиза при разработке математической модели рассматриваем термическое разложение илового осадка с достаточно низкой влажностью (до 10 %), что позволяет не учитывать влияние влаги в рамках механизма формальной кинетики, исключая отдельное уравнение переноса влаги из состава математической модели. Данное допущение можно обос-

новать тем, что в промышленной технологии пиролиза сушку осуществляют предварительно в виде отдельной самостоятельной стадии с соответствующим аппаратурным оформлением [26];

8) Математическую модель рассматриваем на примере одномерной осесимметричной задачи;

9) Принимаем равновесное распределение начальных параметров системы.

В соответствии с принятыми допущениями, в случае термического разложения в интенсивных условиях, когда сопротивление переносу массы незначительно, или присутствует разрушение, трещинообразование и фрагментация пористого каркаса за счет избыточного давления парогазовых продуктов разложения, целесообразно рассмотреть случай термического разложения без учета вторичных реакций и механизма фильтрации продуктов пиролиза.

В соответствии с принятой моделью одностадийной формальной химической кинетики реакции n-го порядка целесообразно привести парциальные плотности компонентов к безразмерной концентрации, которую можно определить с помощью выражения:

$$C = 1 - \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0 - \rho_k}, \quad (1)$$

где ρ_0 , ρ_k - концентрации исходного илового осадка и углистого остатка, а ρ – текущая концентрация конденсированной фазы, которая может быть рассчитана по выражению:

$$\rho = \rho_k + C(\rho_0 - \rho_k) \quad (2)$$

При этом конечная плотность углистого остатка в зависимости от выхода угля $Y_{уг}$, согласно принятому допущению, определяется соотношением:

$$\rho_k = Y_{уг} \cdot \rho_0 \quad (3)$$

Причем выход углистого осадка определяется эмпирическим выражением зависимости от конечной температуры пиролиза и скорости нагрева:

$$Y_{уг} = 0,0005 \cdot 9^2 - 0,53 \cdot T_k + 184,64 \quad (4)$$

где 9-приближение по скорости нагрева ($^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$)

При этом, конечная температура пиролиза T_k задается в диапазоне 350-550 $^{\circ}\text{C}$ из технологических соображений, а скорость нагрева, исходя из граничных условий, может быть определена методом последовательного приближения в несколько итераций.

Аналогичным образом определяются выходы жидких и газообразных продуктов с помощью выражений: для жидких

$$Y_{ж} = 0,0001 \cdot 9^2 - 0,014 \cdot T_k - 1,25 \quad (5)$$

и газообразных продуктов

$$Y_g = -0,0007 \cdot 9^2 + 0,59 \cdot T_k - 94,9 \quad (6)$$

Дифференциальное уравнение изменения безразмерной концентрации конденсированной фазы в процессе термического разложения илового осадка записывается в виде:

$$\partial C / \partial \tau = -1,652 \cdot 10^9 \cdot \exp(-126600/R \cdot T) \cdot C^{6,316} \quad (7)$$

где τ -шаг по времени (с.).

Уравнение переноса энергии с учетом принятых допущений записывается в виде уравнения теплопроводности:

$$\sum_{pc} \partial T / \partial \tau = 1/X^r \cdot \partial / \partial x (X^r \cdot \lambda \partial T / \partial x) + Q_p, \quad (8)$$

где источниковый член Q_p определяется выражением:

$$Q_p = \partial \rho / \partial \tau \cdot \Delta h(T), \quad (9)$$

X -толщина образца (м), λ -коэффициент теплопроводности, h -шаг по координате.

Причем суммарный поток парогазовой смеси с поверхности пиролизуемой частицы ИАИ можно определить интегральным соотношением:

$$J = (\partial m_q) / (\partial \tau * F_{ч}) = 2 / (f_{ч} l) * \int_{-l}^{0} \partial \rho / \partial \tau \partial x \quad (10)$$

Теплофизические характеристики в выражении 10, предполагая линейную интерполяцию, можно определить соответствующими выражениями в зависимости от безразмерной концентрации.

Для коэффициента теплопроводности выражение записывается в виде соотношения:

$$\Lambda = (1-C) \lambda_{ил} + C \lambda_{уг} + (13.5 \sigma T^3 d) / e \quad (11)$$

Причем коэффициент теплопроводности ИАИ в зависимости от влагосодержания можно определить выражением 12:

$$\lambda_{ил} = 0,5148 e^{(-0,0051U)}. \quad (12)$$

Аналогичным образом, коэффициент теплоемкости определяется соотношением:

$$C = (1-C) C_{ил} + C c_{уг} \quad (13)$$

где $c_{уг}$ – коэффициент теплоемкости углистого остатка в зависимости от температуры определяется соотношением:

$$C_{уг} = 420 + 2.09T - 6.85 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \quad (14)$$

Теплоемкость ИАИ, с учетом влагосодержания, пересчитывается с помощью выражения:

$$C_{ил} = U / (1+U) c_{в} + 1 / (1+U) c_{ил,сух} \quad (15)$$

где $c_{ил,сух}$ – коэффициент теплоемкости сухого илового осадка, определяется эмпирическим соотношением 16:

$$c_{ил,сух} = 1434 + 3.29T \quad (16)$$

Соотношения 1-16 остаются справедливыми для данного частного случая термического разложения сухого ИАИ, однако для замыкания модели необходимо сформулировать условия однозначности в виде начальных и граничных условий для выражений 7 и 8.

Начальные условия системы при $\tau = 0$ записываются в виде выражений:

$$\rho(0,x) = \rho_{ил}^0 \quad (17)$$

$$T(0,x) = T_0 \quad (18)$$

$$C(0,x) = 0 \quad (19)$$

$$\rho_{\text{уг}}(0,x) = \rho_{\Gamma}(0,x) = \rho_{\text{пгс}}(0,x) = 0 \quad (20)$$

Границные условия симметрии для центра частицы при $x = l$, исходя из принятых допущений, запишутся в виде:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x}|_l = 0 \quad (21)$$

Границные условия на поверхности частицы могут быть сформулированы исходя из конструктивных особенностей аппаратурного оформления аппарата пиролиза. Для случая конвективного теплообмена в наиболее общем виде справедливо соотношение:

$$T|_0 = T_{\text{ср}} \quad (22)$$

Таким образом, представленная математическая модель формул (1-16) при начальных значениях, определяемых зависимостями (17-20) и граничных условиях (21, 22) позволяет обеспечить моделирование процесса термического разложения ИАИ.

С целью оценки материального баланса и выхода продуктов пиролиза в лабораторных условиях при термическом разложении ИАИ в условиях интенсив-

ного подвода тепла и высокой скорости нагрева проводились исследования термического разложения ИАИ при кондуктивном теплоподводе. Для исследования термического разложения ИАИ была разработана и изготовлена экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 3. Установка для исследования термического разложения ИАИ при кондуктивном подводе тепла состоит из: А – блока продувки системы инертным газом (азотом), Б – реактора пиролиза, В – трансформатора с регулировочным блоком, Г – блока измерения температуры и обработки данных, Д – блока измерения объёма газообразных продуктов пиролиза.

Эксперимент на представленной установке осуществлялся следующим образом. На первом этапе осуществляется подготовка навески сырья, упакованной в нагревательную сетку. Сетка сгибается втрое для получения формы, необходимой для размещения навески. Взвешивание фиксируется исходная масса сетки.

В полученную форму равномерно распределяется навеска ИАИ массой ~1 г. Края сетки с навеской загибаются в виде плоской трубки и уплотняются в прессе с усилием не более 5 тонн для обеспечения более равномерного и плотного контакта сетки с материалом по всей длине сетки. Далее, последняя взвешивается на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

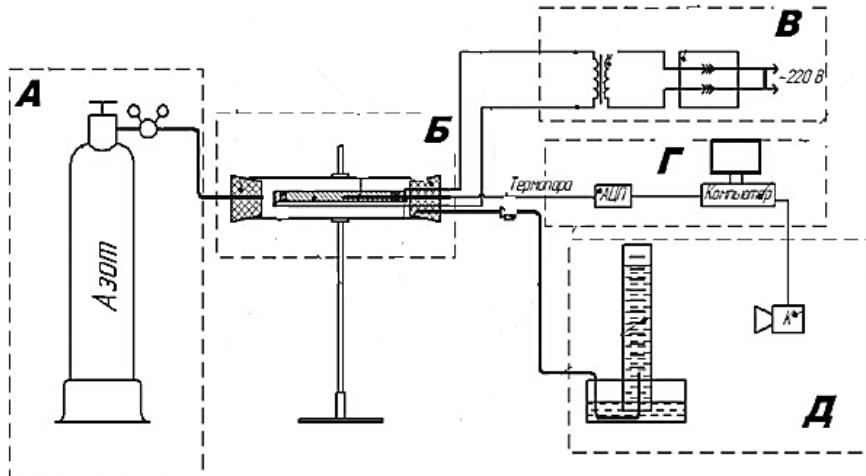


Рис. 3 – Установка для исследования термического разложения илового осадка при кондуктивном подводе тепла

Fig. 3 – Apparatus for studying the thermal decomposition of sludge under conductive heat transfer

После окончания термического разложения и охлаждения реактора осуществляется аккуратный демонтаж нагревательного элемента с дальнейшим взвешиванием навески с углистым остатком. Корректировка расхода газа и учёт температурного расширения инертного газа в системе при различных температурных режимах осуществлялись путём вычитания из экспериментальных значений изменения объёма газа при эквивалентном нагреве пустого реактора [26].

В ходе проведенных экспериментов выявлено, что при скорости нагрева 10 °C/мин, выход летучих веществ составил 16 % от массы сухого ИАИ, жидкой части – 31 %, карбонизата – 53 %. Также определено, что твердый остаток пиролиза (ТОП) имел

зольность 50,9 %, содержание летучих веществ – 15,2 %, нелетучий углерод составлял 33,9 %, а высшая теплота сгорания составила 21405 кДж/кг. Содержание углерода в составе ТОП предполагает его возможное использование в качестве сорбента для очистки водных сред от различных поллютантов органического и неорганического происхождения.

Для этого определялись значения удельной площади поверхности, объем и диаметр пор для двух фракций ТОП: первая фракция с размером частиц 1-2 мм, вторая – от 2 до 3,5 мм. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Удельная поверхность, объем и диаметр пор фракций ТОП

Table 2 – Specific surface area, volume, and pore diameter of pyrolysis residue (PR) fractions

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Общий объем мезопор по ВЖН, см ³ /г	Средний диаметр мезопор по ВЖН, нм	Объем микропор по t-методу, см ³ /г	Площадь микропор по t-методу, м ² /г
ТОП фракции 1-2 мм	60,35	0,011	3,88	0,014	30,146
ТОП фракции 2-3,5 мм	28,78	0,006	3,87	0,004	9,142

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, общая удельная площадь частиц ТОП составляет 28-60 м²/г, что соответствует значениям карбонизатов, но существенно уступает таковому значению для активированных углей. Для определения возможности использования ТОП в качестве сорбента, исследовались его сорбционные характеристики по отношению к красителю марки «Метиленовый синий». Для эксперимента использовалась фракция ТОП размерами 1-2 мм. Краситель «Метиленовый синий» является стандартным реперным веществом и наиболее часто используется для определения сорбционных показателей различных сорбентов [27-31].

В этой связи, в интервале начальных концентраций 0,01-20 мг/дм³ красителя в воде и дозировке ТОП 0,5 г/дм³ на основании полученных данных строилась изотерма адсорбции, приведенная на рисунке 4.

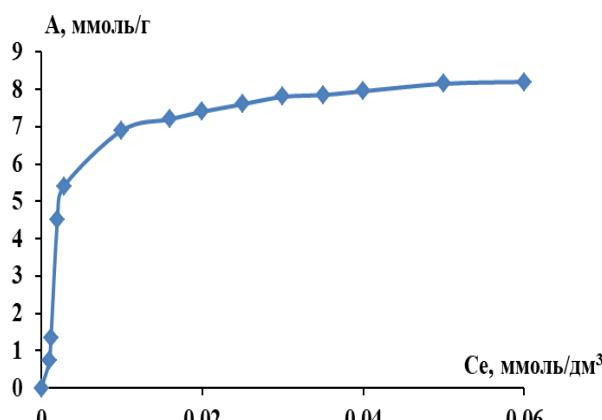


Рис. 4 – Изотерма адсорбции красителя «Метиленовый синий» на ТОП

Fig. 4 – Isotherm of methylene blue dye adsorption on PR

Определено, что максимальная сорбционная емкость исследуемого красителя на полученном ТОП в данном случае составила 8,2 ммоль/г (2,62 мг/г). Полученная изотерма относится к I типу изотерм в соответствии с классификацией ИЮПАК и L-типу в соответствии с классификацией Гильса, которая описывает процесс мономолекулярной адсорбции. Полученная изотерма адсорбции была обработана в рамках четырех наиболее распространенных мономолекулярных моделей адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина (рис. 5-8).

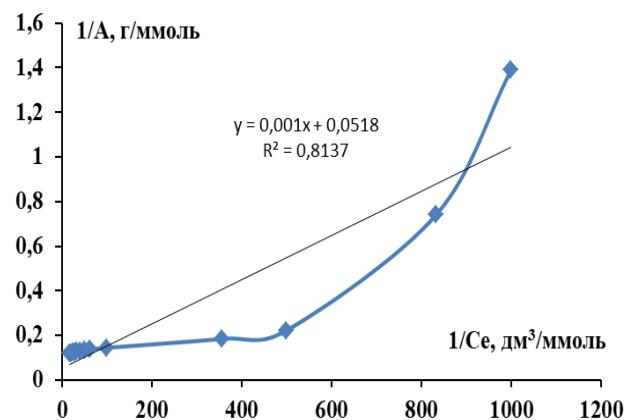


Рис. 5 – График линеаризации изотермы адсорбции красителя «Метиленовый синий» на ТОП в рамках модели Ленгмюра

Fig. 5 – Linearization graph of the adsorption isotherm of methylene blue dye on PR within the Langmuir model

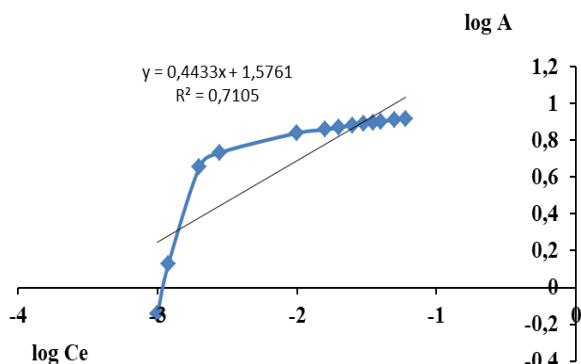


Рис. 6 – График линеаризации изотермы адсорбции красителя «Метиленовый синий» на ТОП в рамках модели Фрейндлиха

Fig. 6 – Linearization graph of the adsorption isotherm of methylene blue dye on PR within the Freundlich model

Из рисунков 4-7 видно, что данный процесс лучше всего описывает модель Темкина ($R^2 = 0,8828$), что свидетельствует о протекании мономолекулярного процесса, при котором теплота адсорбции всех молекул в слое линейно снижается по мере заполнения слоя из-за отталкивания в системе «сорбат – сорбат» и что адсорбция происходит с равно-

мерным распределением максимальной энергии связывания. При этом, снижение теплоты сорбции происходит в большей степени по линейному закону, чем по логарифмическому.

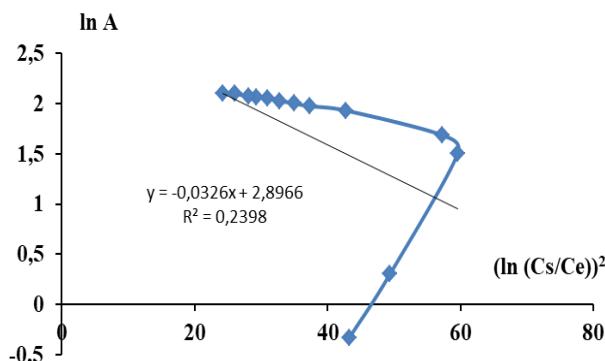


Рис. 7 – График линеаризации изотермы адсорбции красителя «Метиленовый синий» на ТОП в рамках модели Дубинина-Радушкевича

Fig. 7 – Linearization graph of the adsorption isotherm of the dye methylene blue on PR within the Dubinin-Radushkevich model

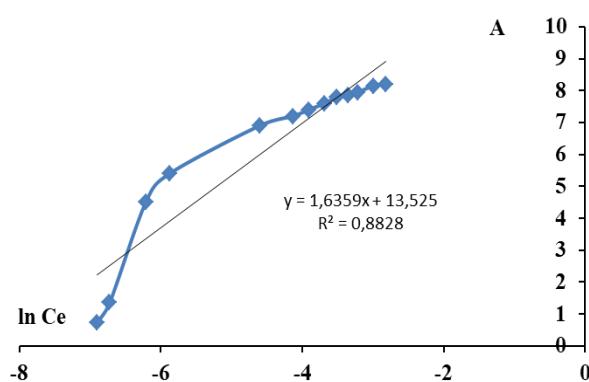


Рис. 8 – График линеаризации изотермы адсорбции красителя «Метиленовый синий» на ТОП в рамках модели Темкина

Fig. 8 – Linearization graph of the adsorption isotherm of the dye methylene blue on PR within the Temkin model

Используя константу Ленгмюра (K_L), рассчитано значение энергии Гиббса (ΔG) для исследуемого процесса, которое составило $-9,616 \text{ кДж/моль}$. Значение ΔG в диапазоне от -100 кДж/моль до 0 кДж/моль свидетельствует о протекании физической адсорбции.

Таким образом, показана возможность пиролиза ИАИ, образующегося при биологической очистке СВ и получения на его основе ТОП, который возможно использовать в качестве сорбента различных соединений. Переработка ИАИ методом пиролиза позволяет решить две актуальные задачи – переработка огромных объемов ИАИ с получением товарного продукта, который может найти применение в процессах очистки СВ.

Литература

1. Вертинский А. П. Инновации и инвестиции, 1, 175-182. (2019).
2. Кольцов В.Б., Кольцова О.В. (2016). Очистные сооружения в 2 ч. Часть 2. Учебное пособие. Москва: Юрайт. 2016. 314 с.
3. Поступов Д.И. Научный альманах. 6-1(32). С. 422-424. (2017).
4. S. Shi, G. Xu, H. Yu, Z. Zhang // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2018. vol. 93. No 4. P. 936-944. DOI 10.1002/jctb.5548.
5. Герасимов Г.Н. Водоснабжение и санитарная техника. 12, С. 67-71. 2008.
6. И.В. Старостина, Р. Дауд, А.Н. Антипова, Ю.Л. Старостина // Материалы научно-практической конференции «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды». 197-205. (2016).
7. М.С. Дьяков, А.В. Цыбина, Я.И. Вайсман, У.В. Груздева // Экология и промышленность России. 19, 7, 4-9. (2015).
8. Neyens E., Baeyens J. Journal of Hazardous Materials. 98, 1-3, 51-67. (2003).
9. Василенко Т.А., Харед М.А. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 6, 211-219. (2016).
10. Пындак В.И., Литвинов Е.А., Межевова А.С. Агрехимический вестник, 4, 13-16. (2016).
11. Межевова А.С., Азаров А.С. Плодородие, 5 (122), 95-97. (2021).
12. Картушина Ю.Н., Полозова И.А., Ананьев Д.С. Инженерный вестник Дона, 4, 1-7 (2014).
13. Соколов Л.И., Фоменко А.И. Экология и промышленность России, 19(9), 30-34. (2015).
14. Latosinska J., Zygałdo M., Czapik P. Materials, 14, 3363. (2021).
15. Ahmadi M., Hakimi B., Mazaheri A., Kioumarsi M. Sustainability, 15(12), 9389. 1-13. (2023).
16. Chang Z., Long G., Zhou J.L., Ma C. Resources, Conservation and Recycling, 154, 104606, 1-52 (2020).
17. Song Y., Chetty K., Garbe U., Wei J., Bu H., O'moore L., Li X., Yuan Z., McCarthy T., Jiang G. Science of the Total Environment, 791, 148270. 1-11 (2021).
18. Fytilli D., Zabaniotou, A. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(1), 116-140. (2008).
19. Rulkens W. Energy & Fuels, 22(1), 9-15. (2008).
20. Streit A.F., Côrtes L.N., Druzian S.P., Godinho M., Collazzo G.C., Perondi D., Dotto G.L. Science of the Total Environment, 660, 277-287. (2019).
21. Hadi P., Xu M., Ning C., Lin C.S.K., McKay G. Chemical Engineering Journal, 260, 895-906. (2015).
22. Al-Qodah Z., Shawabkah R. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26, 127-136. (2009).
23. ГОСТ 5180-84 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик. М.: Стандартинформ, 2005. 3 с.
24. ГОСТ 12596-67 Угли активные. Метод определения массовой доли золы. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 4 с.
25. ГОСТ 6382-2001 Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. М.: Стандартинформ, 2008. 2 с.
26. Буренков С.В. Термическая переработка иловых осадков сточных вод целлюлозно-бумажного комбината. Дисс. ... канд. техн. наук, Казань, КНИТУ. 2023. 171 с.
27. Al-Zawahreh K., Paradelo R. Desalination and Water Treatment, 321, 100956, 1-12. (2025).
28. Hamad H. N., Idrus S. Polymers, 14(4), 783, 1-39. (2022).
29. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Journal of Hazardous Materials, 177(1-3), 70-80. (2010).
30. Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi A.H., Ahmad A., Ahmad S., Zada N., Ahmad H., Shah L.A., Shah T., Khan, I. Water, 14(2), 242, 1-30. (2022).

31. Syafila M., Helmy Q., Musthofa A.M.H. Jurnal Presipitasi: Media Komunikasi dan Pengembangan Teknik Lingkungan, 19(3), 553-565. (2022).

References

1. Vertinsky, A. P. Innovation and Investment, 1, 175-182. (2019).
2. Koltsov, V. B., Koltsova, O. V. (2016). Treatment Facilities in 2 Parts. Part 2. Textbook. Moscow: Yurait. 2016. 314 p.
3. Pospelov D.I. Scientific Almanac. 6-1(32). P. 422-424. (2017).
4. S. Shi, G. Xu, H. Yu, Z. Zhang // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2018. vol. 93. No. 4. pp. 936-944. DOI 10.1002/jctb.5548.
5. Gerasimov G.N. Water Supply and Sanitary Engineering. 12. pp. 67-71. 2008.
6. I.V. Starostina, R. Daud, A.N. Antipova, Yu.L. Starostina // Proceedings of the scientific and practical conference "Energy- and resource-saving environmentally friendly chemical and technological processes for environmental protection." 197-205. (2016).
7. M.S. Dyakov, A.V. Tsybina, Ya.I. Vaisman, U.V. Gruzdeva // Ecology and Industry of Russia. 19, 7, 4-9. (2015).
8. Neyens E., Baeyens J. Journal of Hazardous Materials. 98, 1-3, 51-67. (2003).
9. Vasilenko T.A., Kharad M.A. Bulletin of the V.G. Shukhov Belgorod State Technological University, 6, 211-219. (2016).
10. Pynak V.I., Litvinov E.A., Mezhevova A.S. Agrochemical Bulletin, 4, 13-16. (2016).
11. Mezhevova A.S., Azarov A.S. Fertility, 5 (122), 95-97. (2021).
12. Kartushina Yu.N., Polozova I.A., Ananyev D.S. Engineering Bulletin of the Don, 4, 1-7 (2014).
13. Sokolov L.I., Fomenko A.I. Ecology and Industry of Russia, 19(9), 30-34. (2015).
14. Latosinska J., Zygałdo M., Czapik P. Materials, 14, 3363. (2021)
15. Ahmadi M., Hakimi B., Mazaheri A., Kioumarsi M. Sustainability, 15(12), 9389. 1-13 (2023).
16. Chang Z., Long G., Zhou J.L., Ma C. Resources, Conservation and Recycling, 154, 104606, 1-52 (2020).
17. Song Y., Chetty K., Garbe U., Wei J., Bu H., O'moore L., Li X., Yuan Z., McCarthy T., Jiang G. Science of the Total Environment, 791, 148270. 1-11 (2021).
18. Fytilli D., Zabaniotou, A. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(1), 116-140. (2008).
19. Rulkens W. Energy & Fuels, 22(1), 9-15. (2008).
20. Streit A.F., Côrtes L.N., Druzian S.P., Godinho M., Colazzo G.C., Perondi D., Dotto G.L. Science of the Total Environment, 660, 277-287. (2019).
21. Hadi P., Xu M., Ning C., Lin C.S.K., McKay G. Chemical Engineering Journal, 260, 895-906. (2015).
22. Al-Qodah Z., Shawabkah R. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26, 127-136. (2009).
23. GOST 5180-84 Soils. Methods for laboratory determination of physical characteristics. Moscow: Standardinform, 2005. 3 p.
24. GOST 12596-67 Activated carbons. Method for determining the mass fraction of ash. Moscow: IPK Publishing House of Standards, 1999. 4 p.
25. GOST 6382-2001 Solid mineral fuel. Methods for determining the yield of volatile substances. Moscow: Standardinform, 2008. 2 p.
26. Burenkov S.V. Thermal processing of sludge sediments from wastewater of a pulp and paper mill. Dissertation ... Candidate of Technical Sciences, Kazan, KNITU. 2023. 171 p.
27. Al-Zawahreh K., Paradelo R. Desalination and Water Treatment, 321, 100956, 1-12. (2025).
28. Hamad H. N., Idrus S. Polymers, 14(4), 783, 1-39. (2022).
29. Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A. Journal of Hazardous Materials, 177(1-3), 70-80. (2010).
30. Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi A.H., Ahmad A., Ahmad S., Zada N., Ahmad H., Shah L.A., Shah T., Khan, I. Water, 14(2), 242, 1-30. (2022).
31. Syafila M., Helmy Q., Musthofa A.M.H. Jurnal Presipitasi: Media Komunikasi dan Pengembangan Teknik Lingkungan, 19(3), 553-565. (2022).

© С. В. Буренков – к.т.н., директор по производству ООО «ТУ БИО», Москва, Россия, s.burenkov@2bio.tech; А. Н. Грачев – д.т.н., профессор кафедры Химической технологии возобновляемых ресурсов, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, energolesprom@gmail.com; С. В. Свергузова – д.т.н., профессор кафедры Промышленной экологии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия; Р. З. Галимова – к.т.н., доцент кафедры Инженерной экологии, КНИТУ; И. Г. Шайхiev – д.т.н., профессор кафедры Инженерной экологии, КНИТУ, ildars@inbox.ru.

© S. V. Burenkov – PhD (Technical Sci.), Director of Production at TU BIO LLC, Moscow, Russia, s.burenkov@2bio.tech; A. N. Grachev – PhD (Technical Sci.), Professor at the Department of Chemical Engineering of Renewable Resources at Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, energolesprom@gmail.com; S. V. Sverguzova – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor at the Department of Industrial Ecology at Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia; R. Z. Galimova – PhD (Technical Sci.), Associate Professor at the Department of Environmental Engineering at KNRTU; I. G. Shaikhiev – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor at the Department of Environmental Engineering at KNRTU, ildars@inbox.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.12.25.
Дата принятия рукописи в печать – 28.12.25.