

УДК 628.1, 628.3

© К. Г. Дмитриева, аспирант
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет,
Санкт-Петербург, Россия)
E-mail: ksyu.dmitr@gmail.com

DOI 10.23968/1999-5571-2022-19-4-89-95

© K. G. Dmitrieva, post-graduate student
(Saint Petersburg State University
of Architecture and Civil Engineering,
St. Petersburg, Russia)
E-mail: ksyu.dmitr@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНОГО АДсорбЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ, ПОЛУЧАЕМОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД БУМАЖНОЙ ФАБРИКИ

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION ACTIVITY OF CARBON ADSORBENT FOR WATER PURIFICATION OBTAINED BY THERMOCHEMICAL DESTRUCTION OF PAPER MILL SEWAGE SLUDGE

Источники пресной воды продолжают загрязняться сточными водами промышленных предприятий. В то же время материалы, используемые для очистки воды, не в полной мере отвечают современным возрастающим потребностям науки, техники и промышленности. Применение в качестве адсорбентов всевозможных недорогих углеродсодержащих отходов по сей день остается актуальной задачей. Автором предлагается новое сырье для производства углеродного адсорбента для очистки воды, позволяющее утилизировать отход промышленных предприятий. Исследована адсорбционная способность (адсорбционная активность) получаемого углеродного адсорбента, а также указаны факторы, влияющие на этот показатель.

Ключевые слова: экология, очистка воды, промышленные сточные воды, углеродный адсорбент, термохимическая деструкция, адсорбционная активность.

At present, fresh water sources continue to be polluted by industrial wastewater. At the same time, the materials used for water purification do not fully meet the modern growing needs of science, technology and industry. The use of various inexpensive carbon-containing wastes as adsorbents remains an urgent task to this day. The author proposes a new raw material for the production of a carbon adsorbent for water purification, which makes it possible to utilize the waste of industrial enterprises. There has been studied adsorption activity of the resulting carbon adsorbent, as well as the factors influencing this indicator.

Keywords: ecology, water purification, industrial wastewater, carbon adsorbent, thermochemical destruction, adsorption activity.

Введение

В настоящее время уровень загрязнения окружающей среды в большинстве регионов Российской Федерации невероятно высок. Особо неблагоприятное положение складывается в местах сосредоточения крупных промышленных предприятий. Известно, что поверхностные воды регионов, где на малой территории располагается большое количество предприятий промышленного сектора, испытывают колоссальную антропогенную нагрузку, так как происходит загрязнение от сброса сточных вод предприятий

различных отраслей: химической, текстильной, металлургической, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, нефтеперерабатывающей и др. [1–3]. В зависимости от сферы предприятия в таких водах возможно присутствие как органических, так и неорганических видов загрязнителей, включая тяжелые металлы. Таким образом, очистка сточных вод является одной из наиболее значимых задач, поскольку представляет огромную опасность для природных экосистем и здоровья населения в целом [1–2, 4–5].

Наилучшие перспективы в направлении водоочистки и водоподготовки имеют адсорбционные методы [6–9]. Такие методы высокоэффективны, способны очищать воды с малыми концентрациями загрязняющих веществ, адсорбционные установки привлекательны ввиду небольшой стоимости, компактности и простоты технологического исполнения. Анализ научно-технической литературы показывает большое количество доступных, обладающих хорошими сорбционными характеристиками, пригодных к регенерации и утилизации адсорбентов [10]. Однако материалы, которые по сей день используются для их производства, не в полной мере отвечают возрастающим потребностям различных отраслей науки, техники и промышленности.

В качестве адсорбентов и материалов для их производства могут быть использованы минеральные сорбенты (глины, силикагель, цеолиты, хитозан, активированный оксид алюминия, известняки др.), торф и торфяной кокс, полукокс бурых углей, активированный уголь [7, 10–12]. Минеральные сорбенты применяются достаточно редко, это связано с тем, что энергия взаимодействия их с молекулами воды выше, чем энергия адсорбции [7]. Применение в качестве адсорбентов активированных углей считается наилучшим ввиду своей универсальности в очистке природных и сточных вод от различных видов загрязнений, а также при ликвидации техногенных катастроф, связанных с разливом нефтепродуктов [2, 13–14].

На сегодняшний день технологии по производству активных углей включают: применение в качестве сырья растительных отходов (в том числе скорлупу орехов, косточки плодовых деревьев), каменных и бурых углей, гидролизного лигнина (отход бумажного производства) и др., проведение процессов активации углеродсодержащего сырья, которые могут быть парогазовыми или химическими с использованием в качестве активирующего агента чаще всего серной кислоты, хлорида цинка, сульфидов щелочи [15–19]. Помимо традиционно используемого сырья для получения углеродных адсорбентов, существует возможность производства активных углей с применением экологически чистых технологий и относительно низкими экономическими и энергетическими затратами.

В качестве сырья для производства углеродного адсорбента предлагается использовать осадок производственных сточных вод бумажной фабрики «Гознак», г. Санкт-Петербург (рис. 1).

За суточный цикл работы предприятия образуется около 5 т осадка влажностью 60–80 %, что в пересчете на сухой осадок составляет 1 т. Важно отметить, что осадок не утилизируется, а отправляется на захоронение на полигон твердых отходов. Помимо воды в осадке содержится 17,44 % целлюлозы и 2,5 % диоксида кремния — это свидетельствует о том, что осадок представляет собой экологически чистое углеродсодержащее сырье для получения углеродного адсорбента. Качественный и количественный состав осадка представлен в таблице.

Таким образом, целью исследования является изучение факторов, влияющих на адсорбционную активность углеродного адсорбента, получаемого из осадка производственных сточных вод бумажной фабрики «Гознак».

Методы

В качестве основы технологии по переработке осадка производственных сточных вод предлагается метод получения углеродного адсорбента из влажного осадка термохимической деструкцией, включающий обработку осадка концентрированной серной кислотой и нагревом полученной массы до температуры 300–500 °С. За основу взята технология получения сульфоугля по ГОСТ 5696–74¹. Однако обзор технологий по-

¹ ГОСТ 5696–74. Сульфоуголь. Технические условия.



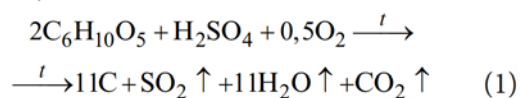
Рис. 1. Осадок производственных сточных вод бумажной фабрики

Качественный и количественный состав осадка

| № п/п | Наименование показателей | Концентрация | |
|-------|--------------------------|-----------------|---------|
| | | мг/кг | % |
| 1 | Влажность | 600 000–800 000 | 60–80 |
| 2 | Нефтепродукты | 590 | 0,059 |
| 3 | Никель | <1,0 | 0 |
| 4 | Алюминий | <1,0 | 0 |
| 5 | Медь | <1,0 | 0 |
| 6 | Цинк | 2,6 | 0,00026 |
| 7 | Кадмий | <1,0 | 0 |
| 8 | Марганец | <1,0 | 0 |
| 9 | Хром | <1,0 | 0 |
| 10 | Свинец | <1,0 | 0 |
| 11 | Железо | 5,1 | 0,00051 |
| 12 | Кремний, диоксид | 25000 | 2,5 |
| 13 | Целлюлоза | Остальное | 17,44 |
| Итого | | | 100 |

лучения сульфоглей показывает, что принципиальная разница имеющихся методов от предлагаемого заключается в применении в качестве сырья различных каменных и бурых углей; необходимости предварительной просушки исходного сырья; использовании массового соотношения «уголь : серная кислота», которое достигает в некоторых случаях 1 : 3,5, а также в обязательной промывке полученного адсорбента от избытка кислоты и его сушке.

Согласно теоретическому предположению, термохимическая деструкция целлюлозы (основного компонента осадка производственных сточных вод) идет по уравнению химической реакции



Таким образом, предположительно, теоретическое массовое соотношение «осадок : серная кислота» в пересчете на сухой осадок составляет 2 : 1.

Известно, что одной из важнейших характеристик активных углей является их адсорбционная активность [20]. В качестве метода исследования адсорбционной активности принят метод для активированных углей по ГОСТ 6217–74²,

² ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

который предполагает исследование адсорбционной активности по йоду. Данное исследование заключается в вычислении среднего арифметического значения адсорбционной активности между несколькими параллельными пробами, которые отбираются после погружения навески активированного угля в раствор йода, с последующим йодометрическим титрованием раствором тиосульфата натрия в присутствии 1 дм³ крахмала. Полученный результат вычисляется с учетом контрольной пробы.

Результаты и обсуждения

В процессе обработки исходного сырья концентрированной серной кислотой наблюдается набухание осадка и дальнейшее обугливание, при этом выделяющиеся газы и испаряющаяся влага приводят к образованию пористой структуры углеродного адсорбента. Исследование показало, что на ход термохимической деструкции, а также на адсорбционную активность влияет первоначальная влажность сырья — осадок производственных сточных вод. Нецелесообразно использовать полностью высушенный осадок, поскольку это не выгодно по экономическим соображениям, а также ввиду протекания реакции деструкции не в полном объеме сырья, а лишь на его поверхности. При низких значениях влажности исходного сырья деструкция проходит быстрее, но не в полном объеме, что сказывается на адсорбционной активности получаемого продукта.

Ранее описанным методом с массовым соотношением «осадок : серная кислота», равным 2 : 1 в пересчете на сухой осадок (исходя из теоретических предположений), были получены образцы, сырье для которых было взято с различной влажностью — 73,1 %, 66,3 %, 62,5 %. Далее полученные образцы были просеяны на две фракции: мелкая, с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм, и крупная, с размером частиц от 0,5 до 2,0 мм (по ГОСТ 5696–74), и исследованы на адсорбционную активность по йоду. Результаты исследования представлены в виде графика (рис. 2).

Как показывает исследование, наибольшая адсорбционная активность углеродного адсорбента достигается при значениях влажности исходного осадка 65–70 %.

Изучено влияние количества концентрированной серной кислоты на ход термохимической деструкции и, соответственно, адсорбционную

активность. Проведены эксперименты по получению образцов углеродного адсорбента с массовым соотношением «серная кислота : осадок» (масса кислоты взята в пересчете на сухой осадок) — 0,8:1; 1,5:1; 1,7:1; 1,9:1; 2,5:1. Полученные образцы были просеяны на две фракции: мелкая, с размером частиц от 0,25 до 0,5 мм, и крупная, с размером частиц от 0,5 до 2,0 мм (по ГОСТ 5696–74), и исследованы на адсорбци-

онную активность по йоду. Результаты исследования представлены в виде графика (рис. 3).

Из графика на рис. 3 видно, что максимальная адсорбционная активность для мелкой и крупной фракции достигается при значениях массового соотношения «серная кислота : сухой осадок» (масса кислоты в пересчете на сухой осадок) — 1,5:1 и 1,7:1. При уменьшении или увеличении доли кислоты относительно лучших

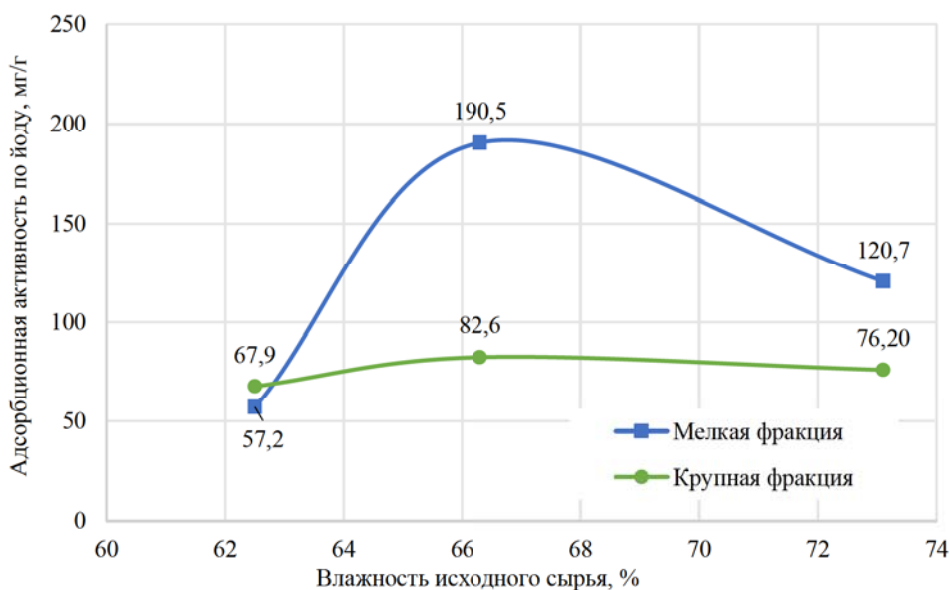


Рис. 2. Зависимость адсорбционной активности по йоду от влажности исходного сырья

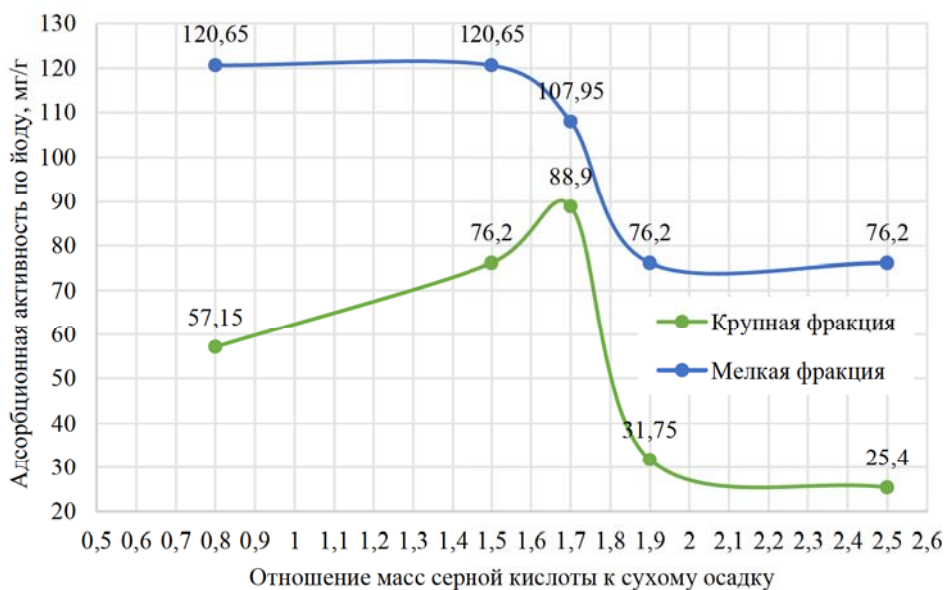


Рис. 3. График зависимости адсорбционной активности по йоду в мг/г от массового отношения количества кислоты в пересчете на сухой осадок

значений адсорбционная активность по йоду снижается. В первом случае такая тенденция связана с недостатком серной кислоты, необходимой для полной деструкции. Соответственно, процесс активации не приводит к образованию достаточного количества пор или хорошей пористой структуры, что прямо влияет на адсорбцию ионов йода из раствора. Во втором случае снижение адсорбционной активности связано с избытком серной кислоты.

Выводы

На основе данных о качественном и количественном составе осадка производственных сточных вод бумажной фабрики «Гознак» предлагается экологически чистое сырье и основа технологии получения углеродного адсорбента для очистки воды. Проведены лабораторные эксперименты по получению углеродного адсорбента термохимической деструкцией, изучены факторы, влияющие на адсорбционную активность, в первую очередь влажность исходного сырья, а также массовое соотношение «исходный осадок : серная кислота» в пересчете на сухой осадок, имеющее прямое влияние на степень адсорбции.

Дальнейшие исследования направлены на более глубокое изучение физико-химических характеристик углеродного адсорбента и его ионообменные свойства.

Библиографический список

1. Еремина А. О., Головина В. В., Угай М. Ю., Рудковский А. В. Углеродные адсорбенты из отходов переработки древесины для очистки сточных вод // Успехи современного естествознания. 2005. № 8. С. 29–29. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=8998> (дата обращения: 26.04.2022).
2. Рокотьянская В. В., Россинская М. В. Анализ влияния антропогенных факторов промышленного производства на окружающую среду (на материалах легкой промышленности) // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 5: Экономика. 2011. № 2. С. 253–260.
3. Дремичева Е. С. Проблемы загрязнения водоемов нефтесодержащими сточными водами промышленных предприятий и варианты их решения // Химическая безопасность. 2021. Т. 5, № 2. С. 66–77.
4. Илюшина В. В. Современные методы очистки сточных вод // Современная техника и технология. 2017. № 2. URL: <https://technology.snauka.ru/2017/02/12446> (дата обращения: 24.01.2022).
5. Вертинский А. П. Современные методы очистки сточных вод: особенности применения и проблематика // Инновации и инвестиции. 2019. № 1. С. 175–182.
6. Евдокимов, А. Л., Дмитриева А. Д., Калинин В. О., Моргунов Н. П. Адсорбция как эффективный способ очистки промышленных и городских сточных вод // Молодой ученый. 2017. № 1 (135). С. 29–32. URL: <https://moluch.ru/archive/135/37789/> (дата обращения: 26.04.2022).
7. Двадненко М. В. и др. Адсорбционная очистка сточных вод // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 10. С. 214–215.
8. Татаринова Р. Е. Изучение методов очистки воды // Наука и образование сегодня. 2016. № 10 (11). С. 19–21.
9. Щипко М. Л. и др. Адсорбенты из углеродсодержащего сырья Красноярского края // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2008. Т. 1, № 2. С. 166–180.
10. Жашуева К. А. и др. Очистка воды от ионов тяжелых металлов адсорбентами на основе растительных отходов // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20, № 7. С. 142–143.
11. Ali, M. E., Hoque, M. E., Safdar Hossain, S.K. et al. Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. Int. J. Environ. Sci. Technol. 17, 4095–4132 (2020).
12. Яковлева А. А., Неуен Ч. Т. Современные представления об адсорбции на минеральных адсорбентах // Молодежный вестник ИрГТУ. 2019. Т. 9, № 3. С. 98–103.
13. Краснова Т. А., Беляева О. В., Кирсанов М. П. Использование активных углей в процессах водоподготовки и водоотведения // Техника и технология пищевых производств. 2012. № 3 (26). С. 46–56.
14. Сироткина Е. Е., Новоселова Л. Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2008. № 6. С. 29–43.
15. Мирсалимова С. Р., Салиханова Д. С., Карабаева М. И. Изучение свойств и методов активации углеродсодержащего сырья. (Обзор) // Universum: технические науки. 2021. № 4 (85). С. 24–26.
16. Передерий М. А., Носкова Ю. А. Получение углеродных сорбентов из некоторых видов биомассы // Химия твердого топлива. 2008. № 4. С. 30–36.
17. Андриянцева С. А., Красникова Е. М. Разработка технологии получения сорбентов из отходов агропромышленного комплекса // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018. 2018. С. 201–203.

18. Андриянцева С. А., Дубоносова А. С., Дубоносова Е. С. Технология получения углеродных сорбентов из древесных опилок // Innovations in Life Sciences: сборник материалов II межд. симпоз., г. Белгород, 19–20 мая 2020 г. Белгород: ИД «БелГУ»: НИУ «БелГУ». 2020. С. 26–28.

19. Мирзатиллаев Г. А., Гулямова Г. М., Назаров К. К. Основные характеристики полученных углеродных сорбентов и сульфоугля для очистки жидкостей // Научный журнал. 2019. № 6 (40). С. 11–13.

20. Никифоров И. А. Адсорбционные методы в экологии. Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского. 2011. 48 с. URL: http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/174.pdf

References

1. Eremina A. O., Golovina V. V., Ugay M. Yu., Rudkovskiy A. V. Uglерodnye adsorbenty iz otkhodov pererabotki drevesiny dlya ochistki stochnykh vod [Carbon adsorbents from wood processing waste for wastewater treatment]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya – Achievements of modern natural science*, 2005, no. 8, pp. 29–29. Available at: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=8998> (accessed: 26.04.2022).

2. Rokotyanskaya V. V., Rossinskaya M. V. Analiz vliyaniya antropogennykh faktorov promyshlennogo proizvodstva na okruzhayushchuyu sredu (na materialakh legkoy promyshlennosti) [Analysis of the impact of anthropogenic factors of industrial production on the environment (based on light industry materials)]. *Vestnik Adygeyskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 5: Ekonomika – Bulletin of the Adyghe State University. Series 5: Economy*, 2011, no. 2, pp. 253–260.

3. Dremicheva E. S. Problemy zagryazneniya vodoemov neftesoderzhashchimi stochnymi vodami promyshlennykh predpriyatiy i varianty ikh resheniya [Problems of pollution of water reservoirs by oil-containing waste waters of industrial enterprises and options for their solution]. *Khimicheskaya bezopasnost' – Chemical safety*, 2021, vol. 5, no. 2, pp. 66–77.

4. Ilyushina V.V. Sovremennyye metody ochistki stochnykh vod [Modern methods of wastewater treatment]. *Sovremennaya tekhnika i tekhnologii – Modern engineering and technologies*, 2017, no. 2. Available at: <https://technology.snauka.ru/2017/02/12446> (accessed: 24.01.2022).

5. Vertinskiy A. P. Sovremennyye metody ochistki stochnykh vod: osobennosti primeneniya i problematika [Modern methods of wastewater treatment: application features and problems]. *Innovatsii i investitsii – Innovations and investments*, 2019, no. 1, pp. 175–182.

6. Evdokimov A. L., Dmitrieva A. D., Kalinin V. O., Morgun N. P. Adsorbtsiya kak effektivnyy sposob ochistki

promyshlennykh i gorodskikh stochnykh vod [Adsorption as an effective method of industrial and urban wastewater treatment]. *Molodoy ucheniy – Young scientist*, 2017, no. 1 (135), pp. 29–32. Available at: <https://moluch.ru/archive/135/37789/> (accessed: 26.04.2022).

7. Dvadenko M. V., et al. Adsorbtsionnaya ochistka stochnykh vod [Adsorption wastewater treatment]. *Sovremennyye naukoemkie tekhnologii – Modern science-intensive technologies*, 2010, no. 10, pp. 214–215.

8. Tatarinova R. E. Izuchenie metodov ochistki vody [Study of water treatment methods]. *Nauka i obrazovanie segodnya – Science and education today*, 2016, no. 10 (11), pp. 19–21.

9. Shchipko M. L., et al. Adsorbenty iz uglerodsoderzhashchego syr'ya Krasnoyarskogo kraya [Adsorbents from carbon-containing raw materials of the Krasnoyarsk Region]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya – Journal of the Siberian Federal University. Chemistry*, 2008, vol. 1, no. 2, pp. 166–180.

10. Zhashueva K. A. i dr. Ochistka vody ot ionov tyazhelykh metallov adsorbentami na osnove rastitel'nykh otkhodov [Purification of water from heavy metal ions by adsorbents based on plant waste]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of the Kazan Technological University*, 2017, vol. 20, no. 7, pp. 142–143.

11. Ali M. E., et al. Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2020, no. 17, pp. 4095–4132.

12. Yakovleva A. A., Nguen Ch. T. Sovremennyye predstavleniya ob adsorbtsii na mineral'nykh adsorbentakh [Modern ideas about adsorption based on mineral adsorbents]. *Molodezhniy vestnik IrGTU – Youth Bulletin of ISTU*, 2019, vol. 9, no. 3, pp. 98–103.

13. Krasnova T. A., Belyaeva O. V., Kirsanov M. P. Ispol'zovanie aktivnykh ugley v protsessakh vodopodgotovki i vodootvedeniya [The use of active coals in the processes of water treatment and water disposal]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv – Equipment and technology of food production*, 2012, no. 3 (26), pp. 46–56.

14. Sirotkina E. E., Novoselova L. Yu. Materialy dlya adsorbtsionnoy ochistki vody ot nefti i nefteproduktov [Materials for adsorption purification of water from oil and oil products]. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodonasabzhenie – Water treatment. Water processing. Water supply*, 2008, no. 6, pp. 29–43.

15. Mirsalimova S. R., Salikhanova D. S., Karabaeva M. I. Izuchenie svoystv i metodov aktivatsii uglerodsoderzhashchego syr'ya [Study of the properties and methods of activation of carbon-containing raw materials]. *Universum: tekhnicheskije nauki – Universum: technical sciences*, 2021, no. 4(85), pp. 24–26.

16. Perederiy M. A., Noskova Yu. A. Poluchenie uglerodnykh sorbentov iz nekotorykh vidov biomassy [Obtaining carbon sorbents from some types of biomass].

Khimiya tverdogo topliva – Chemistry of solid fuels, 2008, no. 4, pp. 30–36.

17. Andriyantseva S. A., Krasnikova E. M. *Razrabotka tekhnologii polucheniya sorbentov iz otkhodov agropromyshlennogo kompleksa* [Development of technology for obtaining sorbents from agricultural waste]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii – Fundamental and applied research in the field of chemistry and ecology*, 2018, pp. 201–203.

18. Andriyantseva S. A., Dubonosova A. S., Dubonosova E. S. *Tekhnologiya polucheniya uglerodnykh sorbentov iz drevesnykh opilok* [Technology for obtaining carbon sorbents from wood shavings]. *Trudy II mezhd. simpoz., g.Belgorod, 19–20 maya 2020 g.* «Innovations

in Life Science» [Proceedings of the of the International Symposium Belgorod, May 19–20, 2020 “Innovations in Life Sciences”]. Belgorod, BelGU, NIU BelGU Publ., 2020, pp. 26–28.

19. Mirzattillaev G. A., Gulyamova G. M., Nazarov K. K. *Osnovnye kharakteristiki poluchennykh uglerodnykh sorbentov i sul'fouglya dlya ochistki zhidkostey* [The main characteristics of the obtained carbon sorbents and sulfonated coal for cleaning liquids]. *Nauchniy zhurnal – Scientific journal*, 2019, no. 6 (40), pp. 11–13.

20. Nikiforov I. A. *Adsorbtsionnye metody v ekologii* [Adsorption methods in ecology]. Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky Publ., 2011, 48 p. Available at: http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/174.pdf