

СОПИРОЛИЗ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД И ЛИГНИНСОДЕРЖАЩЕЙ БИОМАССЫ КАК УСТОЙЧИВАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ

Т.М. Минкина, Т.В. Бауэр, А.Г. Тимофеева, С.С. Манджиева

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Осадок сточных вод является сложным побочным продуктом очистки стоков промышленных и бытовых вод, который помимо питательных и биологически активных веществ также содержит патогенные микроорганизмы, паразиты, тяжелые металлы (ТМ) и органические загрязнители, характеризуется высоким содержанием влаги и золы (Paz-Ferreiro et al., 2018). Ежегодно в мире на очистных сооружениях образуется около 200 млрд т осадков сточных вод при средней влажности 96 %, в т. ч. в России – свыше 100 млн м³ (Валиев и др. 2020), которые при ненадлежащем управлении становятся проблемой урбанизированных территорий, поскольку их утилизация зачастую приводит к вторичному загрязнению и может серьезно ухудшить здоровье человека (Gopinath et al., 2021). Поэтому безопасная утилизации осадков сточных вод вызывает растущую озабоченность во всем мире (Zhang et al., 2020).

Традиционные методы утилизации осадков сточных вод включают анаэробное сбраживание, захоронение и внесение в почву в качестве удобрений (Piao et al., 2016). При анаэробном сбраживании выделяется биогаз и разлагаются органические загрязнители в осадке (Amin et al., 2021), однако этот метод не обеспечивает достаточного уменьшения объема осадка. Внесение удобрений и захоронение требуют минимальных трудозатрат, но могут осуществляться только в регионах с обширными площадями и осадком с низким содержанием загрязняющих веществ (Teoh, Li., 2020).

Эффективным решением утилизации осадка сточных вод является его переработка в высокофункциональные углеродистые материалы путем его анаэробной карбонизации (Gopinath et al., 2021). Пиролиз способствует уменьшению объема осадка сточных вод, полному уничтожению патогенов и паразитов, а также разложению органических загрязнителей и фиксации тяжелых металлов в конечных продуктах процесса (Amin et al., 2021). Однако высокое содержание влаги и золы в осадках сточных вод делают процесс энергоемким и снижают качество биоугля, для которого характерно низкое содержание углерода и количество поверхностных функциональных групп, малая удельная поверхность и пористость, а также высокие концентрации ТМ (Ahmed et al., 2020). Дополнительно должен быть включен процесс сушки, поскольку уровень влажности в осадке должен быть менее 15 % перед пиролизом (Wu et al., 2021). Все это ограничивает функциональность и диапазон использования биоугля из осадка сточных вод.

Смешивание осадка сточных вод с различными видами лигнинсодержащей биомассы с более низкой загрязняющей нагрузкой в процессе пиролиза может считаться эффективным способом для снижения содержания поллютантов и обеспечивать получение экологически чистого углеродистого материала (Bolognesi et al., 2021). При этом совместный пиролиз осадков сточных вод и растительной биомассы может не только способствовать снижению концентрации металлов и усилению их иммобилизации за счет эффекта разбавления (Huang et al., 2017), но также и получению высокой удельной поверхности, увеличению содержания углерода, снижению зольности и созданию хорошо развитой пористой структуры продукта. При смешивании отходов понижается содержание влаги в сырье, что может улучшить экономическую составляющую, ввиду меньших энергозатрат на пиролиз (Dong et al., 2019).

Цель работы – выявление роли синергетического эффекта добавления лигнинсодержащей биомассы на свойства и экологическую безопасность биоугля из осадка сточных вод.

Для выявления роли синергетического эффекта сопиролиза на качество и безопасность продукта в лабораторной пиролизной установке были получены опытные образцы биоуглей из осадков сточных вод и лигнинсодержащей биомассы. Иловые осадки сточных вод были отобраны с АО «РостовВодоканал» после частичного обезвоживания и уплотнения после обработки на центрифуге. В качестве лигнинсодержащей биомассы использованы 2 вида отходов растениеводства: солома ячменя ярового (*Hordeum vulgare* L.) и кукурузы обыкновенной (*Zea mays*), отобранные на сельскохозяйственных полях в Кагальницком районе Ростовской области.

Перед проведением сопролиза солому ячменя и кукурузы разрезали до размера 5–10 мм, затем сушили при температуре 80 °С в сушильном шкафу до полного высыхания. Предварительно подготовленные растительные остатки смешивали с осадками сточных вод в соотношении 1:1 по массе, после чего загружали в специально изготовленную лабораторную пиролизную установку из нержавеющей жаропрочной стали и помещали в муфельную печь. Для создания инертной атмосферы в реактор подавали азот со скоростью потока 50 мл/мин. Для сравнения дополнительно были получены образцы биоугля из осадка сточных вод в чистом виде без добавления растительного сырья. Во всех случаях условия пиролиза и сопролиза были одинаковыми: температура 700 °С, время выдержки 60 мин и скорость нагрева 10 °С/мин. После завершения процесса реторту охлаждали до комнатной температуры, извлекали и взвешивали полученные образцы биоугля. Полученные образцы биоугля были обозначены как BSS – биоуголь из осадка сточных вод (SS), BSS-CS – биоуголь из осадка сточных вод и соломы кукурузы и BSS-BS – биоуголь из осадка сточных вод и соломы ячменя.

Выход биоугля рассчитывался по массовому соотношению биоугля к сырью по следующей формуле (1):

$$\text{Выход (\%)} = (M_{\text{биоугля}} / M_{\text{сырья}}) \times 100 \% \quad (1)$$

где $M_{\text{биоугля}}$ и $M_{\text{сырья}}$ – масса биоугля и сырья (г).

Значения pH используемого для пиролиза сырья и полученных биоуглей были измерены потенциометрическим методом. Содержание общей золы (зольности) оценивалось по остаточной массе после сжигания образцов в муфельной печи при температуре 750 °С в течение 6 часов.

Определение площади удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и пористости полученных образцов выполнено на волюметрическом анализаторе «ASAP 2020» (Micromeritics, США) по методу низкотемпературной адсорбции азота. Расчет удельной поверхности осуществлен с использованием метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по изотермам адсорбции N_2 в диапазоне относительного давления $P / P_0 = 0,04–0,10$. Значения $V_{\text{общ}}$ рассчитывали на основе правила Гурвича, исходя из количества адсорбированного газа при относительном давлении, близком к единице ($P / P_0 \approx 0,99$), т. е. насыщении (ISO 9277, 2010). Величины средних диаметров пор ($D_{\text{пор}}$) были определены с использованием следующего уравнения (Ahmed et al., 2018):

$$D_{\text{пор}} \text{ (нм)} = 4000V_{\text{общ}}/S_{\text{ВЕТ}} \quad (2)$$

Общее содержание ТМ (Cu, Zn, Pb, Cr, Mn, Ni и Cd) в осадке сточных вод и биоуглях, полученных из него без и с добавлением растительного сырья, определено методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрокане «МАКС GV». Фракционный состав соединений ТМ в исследуемых образцах проанализирован широко распространенным в мировой практике стандартизированным методом последовательных селективных экстракций, рекомендованным European Community Bureau of Reference (BCR) в модификации (Pueyo et al., 2008). В соответствии с данной схемой выделяются четыре фракции металлов: кислоторастворимая / обменная (F1), восстанавливаемая (F2), окисляемая (F3) и остаточная (F4). Концентрации металлов во фракциях получены методом ICP-MS на приборе SUPEC 7000 (FPI, Китай). Выделяемые фракции по биодоступности разделены на три категории: биодоступные (F1 и F2), потенциально биодоступные (F3) и небiodоступные (F4).

В результате проведенных исследований установлено, что выход биоугля, полученного из осадка сточных вод, составил $53,48 \pm 0,17 \%$. Добавление лигнинсодержащей биомассы к осадку сточных вод привело к снижению выхода биоугля на 12,23–18,29 % из-за более низкой зольности исходного растительного сырья (табл. 1). Наибольшее снижение выявлено для образца BSS-CS, наименьшее – для BSS-BS. Величина pH биоугля из осадка сточных вод ($11,33 \pm 0,10$) была выше, чем у исходного осадка ($7,28 \pm 0,06$), добавление к нему растительных отходов в процессе пиролиза привело к снижению значений pH (до $9,92 \pm 0,08$).

Процесс пиролиза способствовал значительному увеличению зольности биоугля из осадка сточных вод: с $42,18 \pm 0,32 \%$ до $73,07 \pm 0,43 \%$ (табл. 1). Увеличение зольности биоугля может быть связано с концентрацией минеральных элементов и потерей органического вещества в осадке при термической обработке (Fan et al., 2020). Добавление растительной биомассы к осадку при термической обработке

привело к снижению содержания золы в биоугле до 13,4 % по сравнению с пиролизом осадка в чистом виде (табл. 1).

Величина $S_{\text{ВЕТ}}$ образца BSS, полученного из осадка сточных вод без добавления растительной биомассы, была примерно в 18 раз выше, чем у самого осадка (SS) и составила $14,02 \pm 0,19 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). По общему объему пор ($V_{\text{общ}}$) выявлена аналогичная тенденция – увеличение в 12,5 раз по сравнению с осадком, а по их среднему диаметру (нм) – обратная.

Добавление лигнинсодержащей биомассы к осадку сточных вод в процессе пиролиза оказало значительное влияние на увеличение пористости получаемых образцов. Данный факт можно объяснить большим содержанием органических веществ в растительной биомассе по сравнению с осадком сточных вод, которые в процессе сопиролиза в результате термического разложения образуют большее количество летучих веществ и способствуют формированию и развитию пор. Параметры $S_{\text{ВЕТ}}$ и $V_{\text{общ}}$ биоугля достигли максимума ($25,31 \pm 0,26 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,066 \pm 0,003 \text{ см}^3/\text{г}$) при добавлении к осадку соломы ячменя. Во всех случаях добавление растительных остатков привело к снижению среднего диаметра пор у полученных образцов на 1,68–2,55 нм по сравнению с образцом BSS (табл. 1).

Таблица 1. Структурные и физико-химические характеристики осадка сточных вод (SS), соломы кукурузы (CS) и ячменя (BS), а также биоуглей, полученных из осадка отдельно (BSS) и путем сопиролиза с лигнинсодержащей биомассой (BSS-CS и BSS-BS)

Образец	Выход продукта (%)	pH	Зола общая (%)	$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	$V_{\text{общ}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$)	Средний диаметр пор (нм)
SS	–	$7,28 \pm 0,06$	$42,18 \pm 0,32$	$0,78 \pm 0,02$	$0,004 \pm 0,001$	20,51
CS	–	$5,32 \pm 0,07$	$5,82 \pm 0,07$	$0,97 \pm 0,03$	$0,0045 \pm 0,001$	18,56
BS	–	$5,67 \pm 0,07$	$7,46 \pm 0,12$	$1,26 \pm 0,03$	$0,0047 \pm 0,001$	14,92
BSS	$53,48 \pm 0,17$	$11,33 \pm 0,10$	$73,07 \pm 0,43$	$14,02 \pm 0,19$	$0,050 \pm 0,003$	14,27
BSS-CS	$35,89 \pm 0,09$	$10,17 \pm 0,05$	$59,69 \pm 0,47$	$21,47 \pm 0,32$	$0,059 \pm 0,001$	12,45
BSS-BS	$41,25 \pm 0,23$	$9,92 \pm 0,08$	$63,58 \pm 0,70$	$25,31 \pm 0,26$	$0,066 \pm 0,003$	11,72

В результате проведенных исследований (табл. 2) содержания ТМ в образцах биоуглей (BSSB, BSS-CS и BSS-BS), а также исходного сырья (SS, CS, BS), используемого при их получении, установлено, что для растительной биомассы концентрации металлов незначительны и убывают в ряду для соломы кукурузы (CS): Mn (40,70 мг/кг) > Zn (15,43 мг/кг) > Cu (4,17 мг/кг) > Cr (3,49 мг/кг) > Ni (0,92 мг/кг) > Pb (0,63 мг/кг) > Cd (0,17 мг/кг); для соломы ячменя (BS): Mn (46,20 мг/кг) >> Zn (9,76 мг/кг) > Cr (2,96 мг/кг) > Cu (2,89 мг/кг) $\approx$ Pb (0,87 мг/кг) > Ni (0,69 мг/кг) > Cd (0,13 мг/кг).

Таблица 2. Содержание ТМ в осадке сточных вод (SS), соломе кукурузы (CS), ячменя (BS) и биоуглях, полученных из осадка отдельно (BSS) и путем сопиролиза с лигнинсодержащей биомассой (BSS-CS и BSS-BS)

Металл	Образец					
	SS	CS	BS	BSS	BSS-CS	BSS-BS
Cu	$95,02 \pm 2,27$	$4,17 \pm 0,32$	$2,89 \pm 0,17$	$146,11 \pm 4,75$	$97,38 \pm 1,12$	$83,06 \pm 1,65$
Zn	$576,13 \pm 11,83$	$15,43 \pm 0,12$	$9,76 \pm 0,08$	$952,68 \pm 13,92$	$569,07 \pm 9,84$	$448,23 \pm 11,67$
Pb	$20,31 \pm 1,82$	$0,63 \pm 0,04$	$0,87 \pm 0,10$	$29,56 \pm 2,31$	$17,96 \pm 1,15$	$16,52 \pm 0,98$
Cr	$76,43 \pm 3,26$	$3,49 \pm 0,07$	$2,96 \pm 0,23$	$211,62 \pm 4,71$	$179,23 \pm 3,81$	$152,19 \pm 2,39$
Mn	$1099,55 \pm 20,49$	$40,70 \pm 2,36$	$56,20 \pm 2,69$	$1284,32 \pm 23,42$	$1169,33 \pm 15,41$	$1032,17 \pm 12,09$
Ni	$46,12 \pm 2,40$	$0,92 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,04$	$70,09 \pm 2,71$	$59,18 \pm 2,27$	$48,73 \pm 1,62$
Cd	$1,13 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,00$	$1,89 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,02$

Концентрации исследуемых металлов в осадке (SS) значительно выше и убывают в ряду: Mn (1099,55 мг/кг) > Zn (576,13 мг/кг) > Cu (95,02 мг/кг) > Cr (76,43 мг/кг) > Ni (46,12 мг/кг) > Pb (20,31 мг/кг) >> Cd (1,13 мг/кг). Вероятно, высокая концентрация металлов в образце SS может быть связана с промышленными сточными водами местных предприятий, смешанными с хозяйственно-бытовыми сточными водами. Другим источником высоких концентраций металлов в осадке может быть коррозия старых городских канализационных трубопроводов, которые в основном состоят из оцинкованных и хромированных металлических труб, а также с масштабным использованием оцинкованных труб в бытовых помещениях (Weng et al., 2010).

После пиролиза концентрация всех металлов в биоугле из осадка сточных вод (BSS) возрастает (табл. 2), что может быть вызвано большей потерей веса органических соединений, приводящий к обогащению матрицы биоугля ТМ. В условиях совместного пиролиза осадков и растительной биомассы концентрация металлов ниже, чем в образце BSS, а для Zn, Pb и Cd снижается до уровня в сыром осадке и ниже (табл. 2) в основном за счет «эффекта разбавления». В целом, добавление соломы ячменя привело к большему снижению концентрации металлов в полученных биоуглях, чем добавление соломы кукурузы. Основная причина данной закономерности может заключаться в том, что совместный пиролиз осадка с соломой ячменя приводит к более высокому выходу биоугля по сравнению с совместным пиролизом с соломой кукурузы (табл. 1).

Биодоступность и токсичность ТМ в осадке сточных вод и полученных на его основе биоуглях зависят не только от их общей концентрации, но и, главным образом, от их форм соединений. Анализ фракционного состава металлов в исследуемых образцах выполнен на примере Zn вследствие его наибольшей концентрации по сравнению с другими ТМ (табл. 2). Полученные на основе модифицированной схемы BCR результаты позволили выявить существенные различия в характере распределения металла по фракциям после процесса пиролиза (табл. 3). Основной особенностью формирования состава соединений Zn в осадке является высокое содержание металла в восстанавливаемой фракции F2. Более 84 % Zn в осадке находилось в первых двух фракциях (F1 + F2), что предполагает более высокий потенциальный экологический риск от данных элементов, если осадок вносится непосредственно в почву.

Таблица 3. Фракционный состав соединений Zn в осадке сточных вод (SS) и биоуглях, полученных из него отдельно (BSS) и путем сопиролиза с соломой кукурузы (BSS-CS) и ячменя (BSS-BS)

Фракция	Образец			
	SS	BSS	BSS-CS	BSS-BS
F1	169,81 (29)*	232,57 (25)	97,15 (17)	58,21 (13)
F2	329,58 (55)	378,39 (40)	149,56 (26)	86,32 (20)
F3	28,52 (5)	123,96 (13)	27,16 (5)	34,63 (8)
F4	64,90 (11)	201,66 (22)	293,44 (52)	260,95 (59)

* указаны абсолютные и (относительные) концентрации металла

При термическом преобразовании осадка в биоуголь (BSS) доля биодоступных фракций (F1 + F2) снижается до 65 %. Однако, на долю первых двух фракций приходится более 50 % металла, что указывает на то, что Zn по-прежнему представляют высокий потенциальный экологический риск в образце BSS.

Совместный пиролиз осадка сточных вод с отходами растениеводства способствовал гораздо большей стабилизации Zn в полученных биоуглях за счет повышения концентрации металла в остаточной фракции (F4) (табл. 3). Следует отметить, что фракция F4 достигла более высокого процентного содержания при совместном пиролизе осадка с соломой ячменя (59 %), чем при добавлении соломы кукурузы (52 %). Различия в стабилизации металлов при сопиролизе с соломой ячменя и кукурузой могут быть обусловлены различиями в неорганических и органических компонентах данных биомасс. В соломе кукурузы выше содержание лигноцеллюлозы (81,5–92,9 % против 77,3–78,0 % (Espinosa et al., 2017)), а в соломе ячменя выше зольность (7,56 % против 5,82 %). Это указывает на то, что совместный пиролиз с соломой ячменя имеет больший потенциал для стабилизации металла с самым высоким процентом низкодоступной фракции F4.

Таким образом, проведенное исследование показало, что пиролиз является многообещающим методом переработки осадков сточных вод. Добавление к осадку лигнинсодержащей биомассы оказало синергетический эффект на свойства и экологическую безопасность биоугля. Процесс сопиролиза способствовал развитию показателей пористости, а также увеличению иммобилизации ТМ (Cu, Zn, Pb, Cr, Mn, Ni и Cd) путем их перехода из нестабильных фракций (F1, F2 и F3) в стабильную (F4). Наибольший эффект был достигнут при добавлении к осадку соломы ячменя.

Исследование выполнено в лаборатории «Здоровье почв» Южного федерального университета при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2022-1122.

Литература

- Валиев В.С., Иванов Д.В., Шагидуллин Р.Р. Способы утилизации осадков городских сточных вод (обзор) // Российский журнал прикладной экологии. 2020. № 4(24). С. 52–63.
- Ahmed M.J., Hameed B.H. Insight into the co-pyrolysis of different blended feedstocks to biochar for the adsorption of organic and inorganic pollutants: A review // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 265. P. 121762.
- Ahmed M.J., Hameed B.H. Adsorption behavior of salicylic acid on biochar as derived from the thermal pyrolysis of barley straws // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 195. P. 1162–1169.
- Amin M.M., Taheri E., Fatehizadeh A., Rezakazemi M., Aminabhavi T.M. Anaerobic membrane bioreactor for the production of bioH₂: Electron flow, fouling modeling and kinetic study // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 426. P. 130716.
- Bolognesi S., Bernardi G., Callegari A., Dondi D., Capodaglio A.G. Biochar Production from Sewage Sludge and Microalgae Mixtures: Properties, Sustainability and Possible Role in Circular Economy // Biomass Conversion and Biorefinery. 2021. Vol. 11. P. 289–299.
- Dong, Q., Zhang S., Wu B., Pi M., Xiong Y., Zhang H. Co-pyrolysis of sewage sludge and rice straw: thermal behavior and char characteristics evaluations // Energy Fuels. 2019. Vol. 34. P. 607–615.
- Espinosa E., Sanchez R., Otero R., Dominguez-Robles J., Rodriguez A. A comparative study of the suitability of different cereal straws for lignocellulose nanofibers isolation // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol. 103. P. 990–999.
- Fan J., Li Y., Yu H., Li Y., Yuan Q., Xiao H., Li F., Pan B. Using sewage sludge with high ash content for biochar production and Cu(II) sorption. Science of the Total Environment. 2020. Vol. 713. P. 136663.
- Gopinath G., Divyapriya V., Srivastava A.R., Laiju P.V., Nidheesh M.S., Kumar Conversion of sewage sludge into biochar: a potential resource in water and wastewater treatment // Environmental Research. 2021. Vol. 194. P. 110656.
- Huang H., Yang T., Lai F., Wu G. Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2017. Vol. 125. P. 61–68.
- ISO – ISO 9277. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method 2010. 2010.
- Paz-Ferreiro J., Nieto A., Méndez A., Askeland M.P.J., Gasco G. Biochar from biosolids pyrolysis: a review // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2018. Vol. 15. P. 956.
- Piao W., Kim Y., Kim H., Kim M., Kim C. Life cycle assessment and economic efficiency analysis of integrated management of wastewater treatment plants // Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 113. P. 325–337.
- Pueyo M., Mateu J., Rigol A., Vidal M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils // Environmental pollution. 2008. Vol. 152. No. 2. P. 330–341.
- Teoh S.K., Li L.Y. Feasibility of alternative sewage sludge treatment methods from a lifecycle assessment (LCA) perspective // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 247. P. 119495.
- Weng H., Fu F., Liu Z., Zhang J., Ji Z., Ma X. Mechanisms of heavy metal stabilization during sludge drying // Acta Scientiae Circumstantiae. 2010. Vol. 30. P. 1401–1409.
- Wu B., Wang H., Wang C., Dai X., Chai X. Environmentally-friendly dewatering of sewage sludge: a novel strategy based on amphiphilic phase-transfer induced by recoverable organic solvent // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 409. P. 128212.
- Zhang J., Jin J., Wang M., Naidu R., Liu Y., Man Y., Liang X., Wong M., Christie P., Zhang Y., Song C., Shan S. Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk / bamboo sawdust for biochar with high aromaticity and low metal mobility // Environmental research. 2020. Vol. 191. P. 110034.