

УДК 620.9:662.6/004.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2022 г. П. А. Марьяндышев<sup>1,\*</sup>, А. И. Кангаш<sup>1,\*\*</sup>, С. А. Покрышкин<sup>1,\*\*\*</sup>, В. К. Любовь<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Г. Трувэ<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>, А. Брийард<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Кафедра теплоэнергетики и теплотехники, Архангельск 163000, Россия

<sup>2</sup> Университет Верхнего Эльзаса, Лаборатория управления рисками и защиты окружающей среды, Мюлуз 68200, Франция

\*e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru

\*\*e-mail: a.kangash@narfu.ru

\*\*\*e-mail: s.pokryshkin@narfu.ru

\*\*\*\*e-mail: vk.lubov@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: gwenaelle.trouve@uha.fr

\*\*\*\*\*e-mail: alain.brillard@uha.fr

Поступила в редакцию 18.05.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 21.07.2021 г.

Исследован процесс термического разложения образцов осадка смеси промышленных и муниципальных сточных вод с помощью метода газовой хроматографии. Получен состав продуктов пиролиза при температурах 200, 250, 300, 400, 500 и 600°C. Проанализированы группы органических соединений, обнаруженных в продуктах пиролиза. Определены температуры начала выхода летучих органических компонентов и наибольшего тепловыделения.

Ключевые слова: *газовая хроматография, биотопливо, пиролиз, осадок сточных вод*

DOI: 10.31857/S0023117722010042

Во всем мире увеличивается потребление энергии. Запасы ископаемых источников энергии постепенно истощаются. Чрезмерное потребление ископаемого топлива приводит к увеличению выбросов парниковых газов и, как следствие, к глобальному потеплению [1]. В связи с этим ученые всего мира в последние десятилетия проявляют повышенный интерес к поиску альтернативных возобновляемых источников энергии и инновационных методов производства энергии. Биотопливо может рассматриваться как одно из потенциально углеродно-нейтральных решений по преодолению нынешней зависимости от ископаемых видов топлива.

Сточные воды образуются в результате работы предприятий целлюлозно-бумажной, нефтехимической промышленности, а также других отраслей промышленности. Кроме того, существуют муниципальные сточные воды, являющиеся результатом жизнедеятельности населенных пунктов. Основная часть сточных вод очищается биологическими методами с использованием актив-

ного ила. При этом обычно используется традиционная схема, включающая в себя следующие основные операции: механическую очистку сточных вод в первичных отстойниках, биологическую очистку в аэротенках, очистку от взвешенных частиц активного ила во вторичных отстойниках, доочистку воды и обеззараживание. Основным недостатком такой схемы является образование большого количества отработанного ила. Растущее количество осадка сточных вод (ОСВ), образующегося в результате очистки сточных вод, вызывает все большую озабоченность общественности, поскольку этот осадок представляет собой потенциальный риск для здоровья человека и наносит ущерб окружающей среде [2].

ОСВ – сложный органо-минеральный комплекс, органическая часть которого представляет собой биомассу и адсорбированные и частично окисленные загрязняющие вещества сточных вод, а также азот- и фосфорсодержащие соединения. Основными компонентами минеральной части являются оксид кремния, оксид алюминия,

оксид железа и фосфор, который может находиться в виде малорастворимых фосфатов тяжелых металлов, а также кальция [3–5].

Существует ряд способов утилизации ОСВ: сбрасывание в моря и океаны, сжигание, захоронение в почвенной среде, обезвреживание и использование в качестве органических удобрений, как добавка при приготовлении различных компостов и т.д. [6, 7]. В настоящее время в России основной способ утилизации ОСВ заключается в их механическом обезвреживании и складировании на полигонах, где в течение длительного времени протекают обеззараживание и биодegradация отходов. Традиционные методы не соответствуют современным строгим требованиям к охране окружающей среды, так как связаны с риском загрязнения подземных вод и влекут за собой длительное отчуждение земельных ресурсов. Осадок сточных вод имеет потенциал для использования в производстве тепла и электроэнергии [8, 9].

Термохимическое преобразование как перспективный метод одновременной обработки и стабилизации осадка сточных вод в последние годы привлек к себе повышенное внимание [10]. Пиролиз – важный процесс термохимического преобразования биотоплива, включает термическое разложение элементов, как правило, при низкой и изотермической температуре и в бескислородной атмосфере. Результатом процесса пиролиза являются твердый остаток, называемый биоуглем, конденсирующаяся органическая часть и неконденсирующиеся газы [11–17]. Разработка методов термохимической переработки осадков сточных вод требует лучшего понимания их пиролитических характеристик.

Бумажная промышленность является отраслью, в которой образуются большие объемы сточных вод и, соответственно, осадков сточных вод [18, 19]. В данной статье исследуются образцы биотоплива, представляющие смесь осадков муниципальных и промышленных сточных вод. Промышленные сточные воды поступают с целлюлозно-бумажного комбината. Данный состав актуален для Северо-Западного района России и Восточной Сибири, где развита бумажная промышленность.

Многие ученые приходят к выводу, что энергетическое использование осадка сточных вод – практически единственный реальный способ решения такой важнейшей экологической, санитарной и социальной проблемы, как избавление от ОСВ [20–22]. Для утилизации отходов, образующихся в цикле целлюлозно-бумажной промышленности, предприятия используют котлы, работающие на смеси кородревесных отходов и ОСВ. Основное преимущество сжигания таких отходов – значительное уменьшение их массы и

объема, что особенно важно в условиях дефицита свободного места на полигонах и свалках [23, 24]. Многие опасные органические соединения разлагаются при сжигании. Однако при этом в большинстве случаев отходы относят к биотопливам, имеющим крайне низкую энергетическую ценность, поэтому исследование процесса пиролиза ОСВ является актуальной задачей.

В последние десятилетия пиролизу осадка сточных вод было посвящено большое количество исследований [4, 21, 27]. Пиролитическая газовая хроматография (пиролитическая ГХ-МС) широко используется для изучения процесса пиролиза и выделяющихся во время термического разложения компонентов [28–30]. Данный метод может быть использован для идентификации состава продуктов пиролиза с использованием библиотек масс-спектров при различных режимах проведения процесса пиролиза [31].

В данной работе изучен процесс пиролиза образцов осадка смеси промышленных и муниципальных сточных вод с помощью метода газовой хроматографии для лучшего понимания свойств и увеличения эффективности энергетического использования осадка сточных вод.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали смесь осадка муниципальных сточных вод и промышленных сточных вод целлюлозно-бумажного предприятия, образованных в процессе отбеливания бумаги. Промышленные осадки были образованы при первичной механической очистке сточных вод и обработке сточных вод активным илом. При этом в общем потоке сточные воды целлюлозно-бумажного производства составляют около 20%, остальная часть – это хозяйственно-бытовые стоки города. Осадок сточных вод был частично обезвожен с помощью декантерных центрифуг и хранился в отдельном бункере, из которого отбирали первичные пробы.

Отбор первичных проб осадка сточных вод, формирование объединенных проб, их сокращение, измельчение и деление выполнялись в полном соответствии с действующими ГОСТ (ГОСТ 33563-2015, ГОСТ Р 54187-2010, ГОСТ 33255-2015, ГОСТ 33104-2014). Масса образцов при проведении исследований составляла 147 мкг. Теплотехнические характеристики исследуемого биотоплива, полученные в ходе анализа, представлены в табл. 1. Образцы характеризуются высоким содержанием летучих органических соединений. Содержание летучих веществ и золы согласуется с данными ранее опубликованных работ [19, 22], в которых рассматривались муниципальные сточные воды.

Элементный анализ представлен в табл. 2. Содержание углерода, водорода, азота и серы опреде-

лялось с помощью анализатора *EuroVectorEA-3000*, а содержание кислорода рассчитывалось с помощью массового баланса. Результаты элементного анализа согласуются с данными, полученными в работах [22, 32, 33] для промышленных и муниципальных сточных вод.

Навеска пробы подвергалась термическому разложению в среде гелия с использованием пиролизера *EGA/PY-3030D (Frontier Lab)* с криоловушкой. Исследования проводились при шести различных температурах пиролиза – 200, 250, 300, 400, 500 и 600°C. Режим работы пиролизера – *Single Shot* (однократный пиролиз), температура криоловушки – 197°C.

Идентификация продуктов пиролиза осуществлялась сравнением полученных масс-спектров хроматографических пиков с библиотеками масс-спектров *Wiley-2010* и *Nist-2011*. В данной работе приведены основные продукты пиролиза, пики которых имели достаточное соотношение сигнал/шум для их надежной идентификации. Критерий положительной идентификации – это степень совпадения с библиотечным спектром более 80%. Так же использовались приведенные в литературе [34] данные по времени удерживания и масс-спектрам продуктов пиролиза растительных компонентов. Для оценки содержания идентифицированных компонентов использовалась площадь пиков по полному ионному току.

Анализ продуктов пиролиза исследуемых проб проводился методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе *GCMS-QP2010Plus (Shimadzu, Япония)*. Условия хроматографирования следующие: колонка капиллярная *HP-5MS*, диаметр 0.25 мм, толщина неподвижной фазы 0.25 мкм, длина колонки 30 м, ввод пробы с делением потока 1 : 100, температура устройства ввода 280°C, газ-носитель – гелий, управление потоком газа – постоянное давление, поток через колонку 1 мл/мин. Температурная программа термостата начиналась с 30°C, удерживалась в течение 5 мин, далее повышалась со скоростью 5°C/мин до 230°C и скоростью 15°C/мин до 320°C. Конечная температура термостата составляла 320°C, термостат выдерживался при данной температуре 5 мин. Температура устройства сопряжения с масс-детектором 280°C, температура ионного источника 230°C, энергия ионизации 70 эВ, напряжение на детекторе 0.9 кВ (по результатам автонастройки); масс-детектор работал в режиме сканирования масс-спектра (*TIC Scan*) в диапазоне 15–600 а.е.м.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведения пиролиза образцов осадка сточных вод при различных температурах были получены хроматограммы (рис. 1).

**Таблица 1.** Теплотехнические характеристики осадка сточных вод

$W^a$ , %	$A^a$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_i^a$ , Дж/кг
5.3	12.3	76.7	$21.8 \cdot 10^6$

**Таблица 2.** Элементный анализ осадка сточных вод на сухую беззольную массу, %

C	H	O	N	S
46.0	6.3	28.3	1.9	3.6

**Таблица 3.** Основные группы газообразных соединений, полученных в результате пиролиза осадка сточных вод, %

Группа	Температура пиролиза, °C					
	200	250	300	400	500	600
CO <sub>2</sub>	2.8	5.8	19.6	1.0	0.2	0.1
H <sub>2</sub> O	96.7	94.2	32.6	29.1	38.3	89.4
NH <sub>3</sub>	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Летучие органические вещества	0.0	0.0	47.9	69.9	61.5	10.2

На хроматограммах были выделены основные пики, которым соответствуют вещества, выделяющиеся в процессе пиролиза. В зависимости от температуры, при которой проводился пиролиз, хроматограммы имеют разное количество пиков. Анализ хроматограмм показал, что наименьшее количество веществ выделяется при температурах пиролиза 200, 250 и 600°C. Эти хроматограммы имеют от 2 до 7 идентифицированных пиков.

Идентифицированные в результате пиролиза газообразные компоненты были объединены в группы: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> и летучие органические вещества. В табл. 3 представлены результаты в виде процентного соотношения этих групп при различных температурах пиролиза образцов осадка сточных вод.

При пиролизе биомассы сначала происходит процесс испарения воды, за которым следует этап выхода летучих веществ. На этапе выхода летучих веществ происходит разложение сахаров и лигнина, что приводит к выделению углекислого газа, воды и летучих органических соединений. Пропорции групп веществ в продуктах пиролиза сильно зависят от условий пиролиза, в частности от температуры, что подтверждается работами [20, 22, 35].

В продуктах пиролиза образцов осадка сточных вод при 200 и 250°C в основном была обнаружена вода, а также углекислый газ. При данных

**Таблица 4.** Группы летучих органических веществ в продуктах пиролиза осадка сточных вод, %

Группа	Температура пиролиза, °С			
	300	400	500	600
Фенолы	57.1	38.7	27.8	0.0
Кетоны	3.8	2.7	0.0	0.0
Алканы, алкены	0.0	4.7	43.0	0.0
Ароматические углеводороды	0.0	1.7	15.4	54.0
Фураны	3.6	1.2	0.0	0.0
Спирты, кислоты, альдегиды, эфиры	18.4	33.8	8.3	46.0
Сахара	13.4	3.3	0.0	0.0
Неидентифицированные вещества	3.8	13.4	5.5	0.0

**Таблица 5.** Типы органических соединений, составляющих группу летучих органических веществ “Спирты, кислоты, альдегиды, эфиры”, %

Тип органических соединений	Температура пиролиза, °С			
	300	400	500	600
Азотосодержащие	0	41.4	40.9	100
Кислородосодержащие	99.6	30.2	59.1	0
Серосодержащие	0.4	28.4	0.0	0

температурах происходит процесс испарения наружной влаги, выход летучих органических компонентов не наблюдается. Выход летучих органических компонентов начинается с 300°С, достигает своего пика при 400°С, незначительно снижается при 500°С и значительно сокращается при 600°С. При 600°С основным компонентом в продуктах пиролиза вновь является вода – завершился выход большинства летучих органических компонентов, происходит испарение кристаллогидратной влаги.

Выделяющиеся в процессе пиролиза летучие органические вещества были проанализированы более детально. Данная группа была разделена на несколько подгрупп: фенолы, кетоны, алканы и алкены, ароматические углеводороды, фураны, другие (спирты, кислоты, альдегиды, эфиры), сахара, неидентифицированные вещества. Результаты представлены в табл. 4. Для 200 и 250°С информация отсутствует, так как летучие органические вещества не выделяются при данных температурах.

Фенолы – основные продукты пиролиза, образуются в результате разложения лигнина. Наибольшее количество фенолов в процентном соотношении выделяется при 300°С, затем при увели-

чении до 500°С доля фенолов в летучих органических компонентах постепенно снижается. Алканы и алкены составляют большую часть летучих органических компонентов, обнаруженных при температуре пиролиза 500°С. При 600°С фенольная группа отсутствует, летучие органические компоненты состоят из ароматической группы и группы, объединяющей кислоты, спирты, альдегиды и эфиры. Кислотные и фурановые компоненты являются продуктами термического разложения целлюлозы и гемицеллюлозы.

Анализируя информацию о количестве выделяющихся летучих органических соединений в процессе пиролиза при различных температурах, а также состав этих соединений, можно сделать вывод о том, что наибольшее тепловыделение происходит при температуре 400°С, так как при данной температуре наблюдается пик выхода летучих органических компонентов.

В табл. 5 представлены типы органических соединений, составляющих группу летучих органических веществ “Спирты, кислоты, альдегиды, эфиры”: азотосодержащие, кислородосодержащие и серосодержащие соединения. Кислородосодержащие соединения включают кислоты, эфиры, сложные эфиры, альдегиды и составляют почти 100% при температуре пиролиза 300°С. Стоит обратить внимание, что начиная с 400°С происходит выделение азото- и серосодержащих органических компонентов, которые могут оказывать негативное воздействие как на человека, так и на оборудование и требуют дополнительных мер по очистке уходящих газов. В группу серосодержащих соединений входят тиоэфиры, а в группу азотосодержащих – нитрилы и пиррол.

## ВЫВОДЫ

Определен состав продуктов пиролиза осадка смеси промышленных и муниципальных сточных вод с помощью метода газовой хроматографии при температурах 200, 250, 300, 400, 500 и 600°С. Получены и проанализированы хроматограммы для каждой температуры. Наименьшее количество компонентов было зафиксировано при температурах пиролиза 200, 250 и 600°С. При 200 и 250°С происходит процесс испарения наружной влаги. Выход летучих органических компонентов начинается с 300°С. При температуре 400°С наблюдается пик выхода летучих органических компонентов и происходит наибольшее тепловыделение. При 600°С выход большинства летучих органических компонентов завершается и происходит испарение кристаллогидратной влаги. При 600°С в составе летучих органических соединений не была обнаружена фенольная группа, летучие соединения состоят из ароматической группы и группы, объединяющей кислоты, спирты, альдегиды и эфиры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill J., Nelson E., Tilman D., Polasky S., Tiffany D. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. P. 11206.
2. Jamali M.K., Kazi T.G., Arain M.B., Afridi H.I., Jabani N., Memon A.R. // J. Agron. Crop. Sci. 2007. V. 193. P. 218.
3. Raheem A., Sikarwar V.S., He J., Dastyar W., Dionysiou D.D., Wang W., Zhao M. // Chem. Eng. J. 2018. V. 337. P. 616.
4. Manara P., Zabaniotou A. // Renew Sust. Energ. Rev. 2012. V. 16. P. 2566.
5. Schnell M., Horst T., Quicker P. // J. Environ. Manage. 2020. V. 263. P. 110367.
6. Sobgayda N.A., Solodkova A.B. // Int. J. Environ. Probl. 2015. V. 1. P. 64.
7. Fytily D., Zabaniotou A. // Renew Sust. Energ. Rev. 2008. V. 12. P. 116.
8. Zhang Q., Hu J., Lee D.J., Chang Y., Lee Y.J. // Biore-sour Technol. 2017. V. 243. P. 1159.
9. Joo S.H., Monaco F.D., Antmann E., Chorath P. // J. Environ Manage. 2015. V. 158. P. 133.
10. Kandasamy J., Gokalp I. // Energ. Convers Manage. 2015. V. 89. P. 83.
11. Poerschmann J., Weiner B., Wedwitschka H., Baskyr I., Koehler R., Kopinke F.D. // Bioresour. Technol. 2014. V. 164. P. 162.
12. Funke A., Ziegler F. // Biofuel Bioprod. Biorefin. 2010. V. 4. P. 160.
13. Kruse A., Dahmen N. // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 96. P. 36.
14. Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhang S., Chen J. // Energ. Fuel. 2015. V. 29. P. 5222.
15. Shen Y., Yu S., Ge S., Chen X., Ge X., Chen M. // Energy. 2017. V. 118. P. 312.
16. Titirici M.-M., White R.J., Falco C., Sevilla M. // Energ. Environ Sci. 2012. V. 5. P. 6796.
17. Libra J.A., Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M.-M., Fuhner C., Bens O., Kern J., Emmerich K.-H. // Biofuels. 2011. V. 2. P. 71.
18. Glińska K., Ismail M., Goma-Camps J., Valencia P., Stüber F., Giralt J., Fabregat A., Torrens E., Olkiewicz M., Bengoa C. // Ind. Crops. Prod. 2019. V. 139. P. 111556.
19. Glińska K., Lerigoleur C., Giralt J., Torrens E., Bengoa C. // Catalysts. 2019. V. 10. P. 1004.
20. Fan H., Zhou H., Wang J. // Energ. Convers Manage. 2014. V. 88. P. 1151.
21. Fonts I., Gea G., Azuara M., Abrego J., Arauzo J. // Renew Sust. Energ. Rev. 2012. V. 16. P. 2781.
22. Gao N., Kamran K., Quan C., Williams P.T. // Prog. Energy Combust. Sci. V. 79. P. 100843.
23. Magdziarz A., Werle S. // Waste Manag. 2014. V. 34. P. 174.
24. Khiari B., Marias F., Zagrouba F., Vaxelaire J. // Desali-nation. 2004. V. 167. P. 39.
25. Conesa J.A., Marcilla A., Moral R., Moreno-Caselles J., Perez-Espinosa A. // Thermochim. Acta. 1998. V. 313. P. 63.
26. Fonts I., Juan A., Gea G., Murillo M.B., Sánchez J.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 5376.
27. Casajus C., Abrego J., Marias F., Vaxelaire J., Sán-chez J.L., Gonzalo A. // Chem. Eng. J. 2009. V. 145. P. 412.
28. Chen L., Wang X., Yang H., Lu Q., Li D., Yang Q., Chen H. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 113. P. 499.
29. Liang F., Wang R., Hongzhong X., Yang X., Zhang T., Hu W., Mi B., Liu Z. // Bioresour. Technol. 2018. V. 256. P. 53.
30. Syarif H., Abu Bakar M.S., Yang Y., Neeranuch P. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2018. V. 134. P. 510.
31. Chen W.-H., Wang C.-W., Kumar G., Rousset P., Hsieh T.-H. // Bioresour. Technol. 2018. V. 259. P. 469.
32. Kan T., Strezov V., Evans T. // Energ. Fuels. 2016. V. 30. P. 1564.
33. Wu J., Liao Y., Lin Y., Tian Y., Ma X. // Energy. 2019. V. 185. P. 795.
34. Ralph J., Hatfield D. // J. Agric. Food. Chem. 1991. V. 39. P. 1426.
35. Maryandyshhev P., Chernov A., Lyubov V., Trouvé G., Brillard A., Brillhac J.F. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 122. P. 963.