Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 284-298.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 284-298.

ISSN 1680-0613

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 544.723:542.06: 542.464
doi: 10.17308/sorpchrom.2026.26/14176

Физико-химические свойства и сорбционная способность биоуглей из осадка сточных вод и магнитных композитных материалов биоуголь/$ZnFe_2O_4$

Людмила Анатольевна Новикова✉, Елена Викторовна Томина, Ольга Николаевна Молчанова, Константин Викторович Жужукин
Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия, novikov-la@yandex.ru✉

Аннотация. Пиролизом осадка сточных вод при температурах 400, 500, 600 °С получены образцы биоуглей U400, U500, U600, а также магнитные композиты, содержащие 16 масс. % наночастиц феррита цинка. Химический состав и физико-химические свойства образцов охарактеризованы методами рентгеноспектрального анализа и ИК-спектроскопии. Химический состав осадка сточных вод и образцов биоуглей определяется преимущественно углеродом и кислородом, а также примесями Si, Ca, Al, P, Fe, S, K, Mg. С повышением температуры пиролиза насыпная плотность биоуглей снижается от 0.73 (U400) до 0.68 (U600) г/см^3, удельный объем возрастает, что обусловлено формированием пористой структуры образцов и ростом их удельной поверхности. Сорбционная способность образцов изучена в водных растворах 0.005-0.075 н $CuSO_4$ при соотношении сорбент/раствор=1:100 и t=20 °С. Равновесие сорбции устанавливается в течение 40-80 мин для образцов биоуглей и около 80-120 мин для образцов феррита цинка и композитов. Наибольшую сорбционную емкость к ионам меди проявили образцы феррита цинка (167.2 мг/г) и композит U600-F (137.2 мг/г), тогда как емкость биоуглей была в 2-9 раз ниже. Показано, что модель кинетики 2-го порядка удовлетворительно описывает процесс сорбции и указывает на снижение скорости процесса для образцов, синтезированных при более высоких температурах. Установлен существенный рост емкости сорбентов и повышение скорости сорбционного процесса при введении наночастиц феррита цинка в состав композитов на основе биоуглей. Выявлено, что модель Ленгмюра более адекватно описывает изотермы сорбции ионов меди исследуемыми образцами биоуглей и композитов на их основе, чем модель Фрейндлиха. При использовании композитного сорбента U600-F и феррита цинка степень очистки воды от ионов меди составила 73-82 % и достигла ~100% при увеличении количества вводимого сорбента. Регенерация раствором HCl не способствует возобновлению сорбционной способности углей и композитов, которая снижается при повторном использовании. Действие внешнего магнитного поля позволяет успешно отделять композитные сорбенты от жидкой фазы для последующего использования.

Ключевые слова: осадок сточных вод, пиролиз, биоуголь, композит, феррит цинка, сорбция, ионы меди, очистка воды, магнитная сепарация.
Для цитирования: Новикова Л.А., Томина Е.В., Молчанова О.Н., Жужукин К.В. Физико-химические свойства и сорбционная способность биоуглей из осадка сточных вод и магнитных композитных материалов биоуголь/$ZnFe_2O_4$ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2026. Т. 26, № 2. С. 284-298. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14176

Original article

Physicochemical properties and sorption capacity of biochars from sewage sludge and magnetic composite materials biochar/$ZnFe_2O_4$

Ludmila A. Novikova✉, Elena V. Tomina, Olga N. Molchanova, Konstantin V. Zhuzhukin

© Новикова Л. А., Томина Е. В., Молчанова О. Н., Жужукин К. В., 2026

Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 284-298.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 284-298.

ISSN 1680-0613

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation, novikov-la@yandex.ru✉

Abstract. Biochar samples U400, U500, and U600 were obtained by pyrolysis of sewage sludge at temperatures of 400, 500, and 600°C, as well as magnetic composites containing 16 wt. % zinc ferrite nanoparticles. The chemical composition and physicochemical properties of the samples were characterized by X-ray spectral analysis and IR spectroscopy. The chemical composition of sewage sludge and biochar samples is determined primarily by carbon and oxygen, as well as impurities of Si, Ca, Al, P, Fe, S, K, and Mg. With increasing pyrolysis temperature, the bulk density of biochars decreases from 0.73 (U400) to 0.68 (U600) g/cm³, while the specific volume increases, which is due to the formation of a porous structure of the samples and an increase in their specific surface area. The sorption capacity of the samples was studied in aqueous solutions of 0.005–0.075 N $CuSO_4$ at a sorbent/solution ratio of 1:100 and t=20°C. Sorption equilibrium was established within 40-80 min for biochar samples and about 80–120 min for zinc ferrite and composite samples. The highest sorption capacity for copper ions was exhibited by zinc ferrite samples (167.2 mg/g) and the U600-F composite (137.2 mg/g), while the capacity of biochars was 2–9 times lower. It was shown that the pseudo-second-order kinetic model satisfactorily describes the sorption process and indicates a decrease in the process rate for samples synthesized at higher temperatures. A significant increase in sorbent capacity and an increase in the sorption process rate were found upon introduction of zinc ferrite nanoparticles into biochar-based composites. It was revealed that the Langmuir model describes the sorption isotherms of copper ions by the studied biochar samples and composites based on them more adequately than the Freundlich model. Using the U600-F composite sorbent and zinc ferrite, the degree of water purification from copper ions was 73–82% and reached ~100% with an increase in the amount of sorbent introduced. Regeneration with HCl solution does not restore the sorption capacity of the chars and composites, which decreases upon repeated use. The action of an external magnetic field makes it possible to successfully separate composite sorbents from the liquid phase for subsequent use.

Keywords: sewage sludge, pyrolysis, biochar, composite, zinc ferrite, sorption, copper ions, water purification, magnetic separation

For citation: Novikova L.A., Tomina E.V., Molchanova O.N., Zhuzhukin K.V. Physicochemical properties and sorption capacity of biochars from sewage sludge and magnetic composite materials biochar/$ZnFe_2O_4$. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2026. 26(2): 284-298. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14176

Введение

В России ежегодно образуется более 100 млн. м^3 осадков сточных вод (ОСВ) с влажностью до 96% в результате обработки бытовых и промышленных стоков на очистных сооружениях [1]. Накопление этих отходов приводит к загрязнению атмосферы вредными газами (сернистый, углекислый газ, метан), снижению качества природных вод и почвы выделяющимися из отходов органическими и неорганическими соединениями, негативному влиянию на здоровье людей и, таким образом, представляет серьезную экологическую проблему [2].

Состав ОСВ, представляющих собой гетерогенную смесь протеинов, углеводов, жиров, органических и неорганических веществ, а также бактерий, вирусов, диоксинов, небиоразлагаемых соединений, тяжелых металлов и др. [1-3], непостоянен и существенно меняется в зависимости от состава сточных вод и специализации предприятия. Для решения проблемы утилизации осадков необходимо использовать эффективные методы переработки (технология остеклования, минерализация в метантенках или аэробных стабилизаторах с дальнейшим механическим обезвоживанием и др.) [1-5]. Однако, несмотря на наличие технологических решений, значительная часть образующихся осадков по-прежнему направляется на складирование и накапливается в иловых картах, что лишь усугубляет экологическую нагрузку [2, 6]. Одним из эффективных методов переработки ОСВ является пиролиз (термическое разложение в бескислородной среде в интервале 300–800 °C), который снижает объем отходов ОСВ до 50%, превращает осадки в материал с высоким содержанием углерода (биоуголь) и обеспечивает возмож-

ность создания новых ресурсов, например, углеродных сорбентов, востребованных для очистки сточных вод от различных загрязнителей (тяжелые металлы, органические соединения и др.) [3, 6-10]. В зависимости от состава ОСВ, а также выбора метода и условий обработки ОСВ [1, 3-10], физико-химические характеристики получаемых биоуглей, существенно отличаются (таблица 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики биоуглей из ОСВ и отходов производства
Table 1. Physicochemical characteristics of biochars from sewage sludge and production waste

Образец биоугля/ сырье	Температура пиролиза, °C	Сорбат	Сорбционная емкость, мг/г	Механизм сорбции			Источник
				Основной	Вторичный	Эффективные функциональные группы/компоненты	
Немагнитный биоуголь (пихты)	400–600	Pb^{2+}	16	Поверхностное комплексообразование, осаждение	Ионный обмен	–COOH, –O, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}	[11]
Биоуголь, пропитанный железом (кукурузная солома)	350–500	As (V)	6.80	Поверхностное комплексообразование	Электростатическое притяжение, лигандный обмен	Fe–OH, Mn–OH, Al–OH	[12]
Осина (магнитный биоуголь с γ-Fe_2O_3)	600	As(V)	3.15	Поверхностное комплексообразование	Электростатическое притяжение	γ-Fe_2O_3, Fe–OH	[13]
Биоуголь/AlOOH (биомасса, обработанная $AlCl_3$)	600	As (общий)	17.41	н/д	н/д	AlOOH, Al–OH	[14]

Стебли кукурузы (композит с кремнием Si BC)	400–600	Cu^{2+}	152.6 мг/г	Поверхностное комплексообразование, осаждение	Ионный обмен	–COOH, –OH, CO_3^{2-}, частицы CuO	[15]
Осадок сточных вод (SSB-nZVI)	400–600	Pb^{2+}	82% (удаление)	Осаждение	Восстановление, адсорбция	Fe^0, SiO_2	[16]

Дальнейшее повышение функциональности биоугля достигается за счет создания на его основе композитных материалов [17], перспективными среди которых являются композиты, содержащие наночастицы железа [16] и другие наноразмерные оксиды или гидроксиды (например, магнетит Fe_3O_4 и сульфид железа FeS) [18]. Эти композиты приобретают популярность в задачах восстановления и иммобилизации тяжелых металлов в почвах, поскольку сочетают превосходную сорбционную способность биоугля с высокоактивными восстановительными свойствами наночастиц нульвалентного железа, что создает синергетический эффект. Присутствие магнитных наночастиц в составе композита биоуголь/Fe_3O_4 [18], открывает возможность его извлечения из обрабатываемой среды с помощью постоянного магнита, что значительно упрощает процесс регенерации и повторного использования сорбента, а также управление им в ходе процессов очистки [19]. Такие магнитные свойства являются ключевыми для создания технологий циклического использования модифицированных добавок в процессах иммобилизации загрязнителей.

Целью данной работы явилось изучение физико-химических свойств и сорбционной способности новых образцов биоуглей, полученных пиролизом осадка сточных вод, а также магнитных композитных сорбентов на их основе, для последующего использования в технологиях очистки водных сред от ионов тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

Образцы новых углеродных сорбентов U400, U500, U600 получены пиролизом осадка сточных вод очистных сооружений г. Воронеж при температуре соответственно 400, 500 и 600 °С. Для получения углеродных сорбентов образец осадка сточных вод (ОСВ) в закрытом тигле помещался в муфельную электропечь (ЭКПС-5, ОАО Смоленское СКТБ СПУ, Россия) и со скоростью нагрева 5°С/мин доводился до необходимой температуры и выдерживался в течение 1 часа. Полученные образцы углей охлаждали до комнатной температуры, измельчали и рассеивали на фракции 200-300 мкм. Используя образец нанопорошка феррита цинка, $ZnFe_2O_4$, (40-80 нм), синтезированный методом цитратного горения, были получены образцы композитных материалов U400-F, U500-F и U600-F, содержащие 16 масс.% фазы феррита (F), аналогично [20]. Влажность и насыпную плотность образцов определяли гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 32558-2013. Элементный состав и микрофото-

графии поверхности исследуемых образцов установлены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380LV JEOL, оснащенного системой микроанализа INCA 250.

ИК-спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker с приставкой Platinum ATR с алмазным кристаллом в режиме НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) без дополнительной пробоподготовки в интервале волновых чисел 4000-400 $см^{-1}$. Для каждого образца выполнялось 256 сканов с разрешением 0,4 $см^{-1}$. Обработка результатов проводилась в программе Opus 8.0.

Сорбционная способность образцов определена в водных растворах 0,01 н $CuSO_4$ при времени сорбции 10-240 мин (соотношение сорбент/раствор=1:100, t=20 ºС). Равновесие сорбции ионов меди образцами углеродных и композитных сорбентов изучено в интервале концентраций 0,005-0,075 моль-экв/л. Для количественного определения ионов меди в растворах использовали фотоколориметрический метод.

Величину сорбционной емкости сорбентов, q, мг/г, и эффективность очистки воды R, %, рассчитывали по выражениям:

$$q = \frac{(C_0 - C_р) * V * M_{экв} * 1000}{m}, \qquad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_р}{C_0} \cdot 100\ \%. \qquad (2)$$

где C_0 и $C_р$ – исходная и равновесная концентрации раствора, моль-экв/$дм^3$; V – объем раствора, $дм^3$; $М_{экв}$– молярная масса эквивалента сорбата, г-экв/моль; m – масса сорбента, г.

Для оценки возможности повторного использования сорбентов проводили их регенерацию 0.1 н раствором HCl в течение 30 мин при соотношении сорбент/раствор 1:100 (масс.ч.). После регенерации сорбент промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и повторно использовали. Используя неодимовый магнит N42 (Shenzhen WitMagnetCo., Ltd., China) размером 30x10 мм (остаточная магнитная индукция 1.30-1.33 Т, коэрцетивная сила 12 кЭ), качественно оценивали способность сорбентов к магнитной сепарации от равновесного раствора.

Обсуждение результатов

В процессе пиролиза ОСВ, наряду с дегидратацией, протекает комплекс реакций разложения органических соединений, входящих в состав осадка, образование и удаление летучих соединений, коксообразования и др., которые приводят к формированию результирующего аморфного материала, содержащего элементы структуры графита [3, 21, 22]. В таблице 2 представлены результаты определения физико-механических характеристик и химического состава исследуемых образцов. С повышением температуры пиролиза значения насыпной плотности полученных углеродных материалов имеют тенденцию к снижению от 0.73 (U400) до 0.68 (U600) г/$см^3$, а значения удельного объема, соответственно, к возрастанию (от 1.36 (U400) до 1.48 (U600) $см^3$/г), что вызвано формированием их пористой структуры и косвенно указывает на увеличение удельной поверхности образцов.

Химический состав исходного образца ОСВ и образца угля U600 определяются преимущественно углеродом и кислородом, за счет присутствия органических веществ в сточной воде, а также примесями кремния, кальция, алюминия, фосфора, железа, серы, калия и магния. В результате пиролиза химический состав полученного образца угля U600 изменился в пользу повышения содержания углерода (на 5%), Al – в ~2 раза, Si – в ~3 раза, фосфора - незначительно, микроэлементов Mg, Ca, K, Fe – в ~2-7 раз, тогда как содержание кислорода (на 10%) и серы (незначительно) снизилось по сравнению с исходным ОСВ. Содержание влаги в исследуемых образцах снизилось от 77% для ОСВ до 2-3% для образцов углей U400-U600.

Таблица 2. Физико-механические характеристики и химический состав исследуемых образцов ОСВ, сорбента U600 и композита U600-F
Table 2. Physicomechanical characteristics and chemical composition of the studied sewage sludge samples, U600 sorbent, and U600-F composite

Образец	Физико-механические характеристики образцов			
	Насыпная плотность, г/см^3	Удельный объем, см^3/г	Влажность, W, %	pH водной вытяжки
ОСВ	-	-	77.12	-
U400	0.733	1.36	2.14	7.34
U500	0.728	1.37	3.15	8.07
U600	0.677	1.48	3.26	9.32
U400-F	0.655	1.53	-	-
U500-F	0.626	1.59	-	-
U600-F	0.559	1.79	-	-

Элементный состав образцов, ат. %														
Образец	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Итого	O/C
ОСВ	55.96	40.16	0.20	0.64	1.17	0.70	0.25	0.06	0.77	0.09	0.00	0.00	100.00	0.72
U600	59.04	30.15	0.35	1.20	3.70	0.96	0.20	0.44	3.30	0.65	0.00	0.00	99.99	0.51
U600-F	25.59	44.14	0.63	2.2	7.14	1.59	0.34	0.43	3.92	9.35	0.00	4.66	99.99	1.73
U600-F-Cu	25.43	43.97	0.58	2.19	7.03	1.54	0.30	0.41	3.85	9.23	1.03	4.44	100.00	1.73

При формировании образца U600 из исходного ОСВ выход продукта составил ~ 7%, что во многом обусловлено высокой влажностью исходного материала. Тем не менее, получение образцов углеродных материалов данным способом позволяет утилизировать до 15 кг ОСВ на 1 кг сорбента и вносит существенный вклад в решение проблемы накопления отходов на очистных сооружениях.

Преобразование химического состава исходного ОСВ при пиролизе и синтезе биоуглей и композитов отразилось на изменении характеристических полос поглощения в ИК-спектрах полученных образцов (рис. 1).

В процессе пиролиза интенсивность поглощения широкой расплывчатой полосы с максимумом в области 3327 см$^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями ОН-групп, а также N-H связей первичной или вторичной аминогруппы, существенно снижается, что обусловлено изменением химического состава продуктов пиролиза. Полосы поглощения валентных колебаний CH_2-, CH_3 групп молекул органического вещества осадка, обнаруженные при 2864, 2935, 2959 см$^{-1}$ для образца ОСВ, вначале повышают интенсивность и улучшают разрешение для образца U400, а затем снижают (U500) и полностью исчезают (U600), что указывает на разложение углеводородного скелета молекулы [23].

Присутствие в составе ОСВ и продуктов пиролиза соединений фосфора подтверждается отчетливой полосой при ~2367 см$^{-1}$ (валентные колебания P-H связи), а также широкой полосой с максимумом около 1420-1440 см$^{-1}$. Широкая полоса в области 1420-1450 см$^{-1}$ на спектрах образцов биоуглей может быть отнесена к деформационным колебаниям O-H

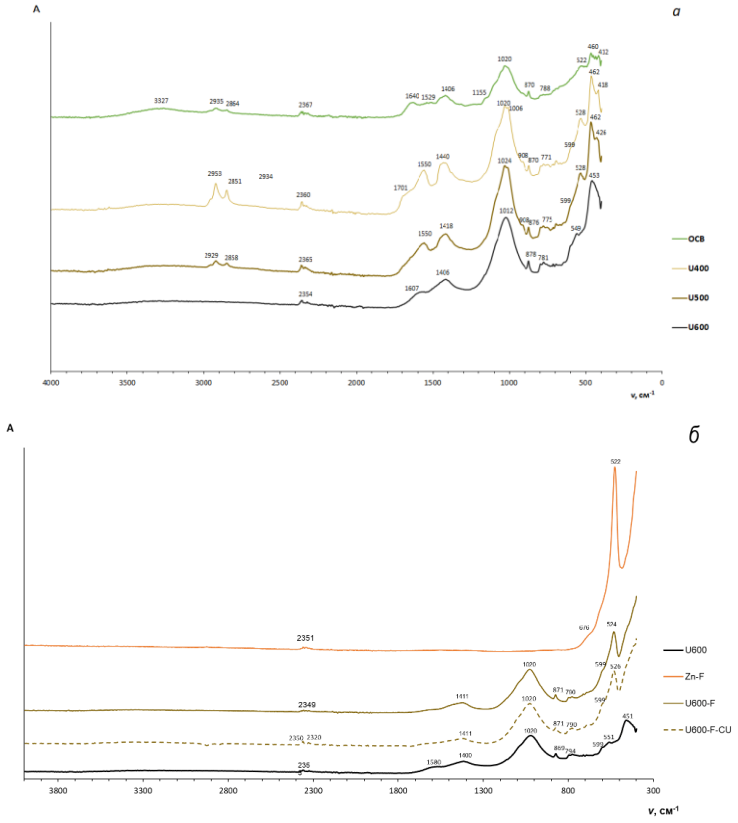

Рис. 1. ИК-спектры образцов OCB, биоуглей (а), феррита цинка, композита U600-F до и после U600-F-Cu сорбции ионов меди (б)
Fig. 1. IR spectra of sewage sludge samples, biochars (a), zinc ferrite, U600-F composite before and after U600-F-Cu sorption of copper ions (b)

группы третичных спиртов, либо фенолов. Кроме того, валентные колебания C-O связи третичных спиртов и фенолов могут быть связаны с интенсивной полосой поглощения в диапазоне 1000-1100 см$^{-1}$ и перекрываться с полосами поглощения других связей «Э-О» [22].

Плечо при 1150 см$^{-1}$ на спектре OCB может быть отнесено к валентным колебаниями S-O связи, однако для образцов биоуглей это плечо постепенно сглаживается до максимума при ~1020 см$^{-1}$, что также может быть отнесено к колебаниям S-O связи сульфокислот. Полосы поглощения вблизи 1550, 1640 см$^{-1}$ образца OCB можно отнести как к колебаниям N=O связей в нитросоединениях, так и валентным колебаниям двойных связей –CH=CH$_2$. С повышением температуры пиролиза полоса 1640 исчезает (для U400), появляется четкий максимум при 1550 и плечо ~1701 см$^{-1}$ (для U400), которое затем исчезает и дает слабую широкую полосу при 1607 см$^{-1}$ (U600). Вероятно, среди продуктов пиролитического разложения органических соединений осадка можно ожидать образования соединения ароматического ряда, что подтверждается полосами поглощения кратной связи ароматического кольца при ~1600 см$^{-1}$ для образцов биоуглей (U400-U600). Появление плеча при ~1701 см$^{-1}$ для U400 указывает на наличие карбонильной группы альдегидов или кислот в продуктах пиролиза [22, 23]. Полоса поглощения сильной интенсивности с максимумом в области 1004-1020 см$^{-1}$ может быть отнесена к валентным колебаниям C_{Sp3}-O связи. В низкочастотной области спектра полосы поглощения обусловлены деформационными колебаниями связей скелета молекул (C-C, C-O, C-N,

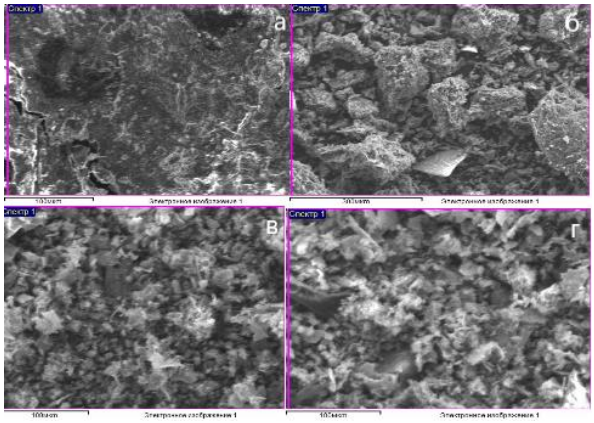

Рис. 2. РЭМ-снимки поверхности исследуемых образцов: а – ОСВ, б – углеродного материала U600, в – композит U600-F, г – композит после сорбции ионов Cu^{2+}U600-F-Cu
Fig. 2. SEM images of the surface of the studied samples: a – sewage sludge, b – U600 carbon material, c – U600-F composite, d – composite after sorption of Cu^{2+} ions (U600-F-Cu)

C-H, C=C_{Ar}, C–H в ароматическом кольце).

О наличии неорганических примесей в составе ОСВ (песок, глинистые минералы и др.) можно проследить по наличию интенсивной полосы ~1020 $см^{-1}$ (валентные колебания Si-O глинистых минералов), полос поглощения валентных и деформационных связей O-Si-O и Si-O-Si, Al-O-Si в области 530-465 $см^{-1}$, а также деформационных колебаний Si-O в области 798-779 $см^{-1}$ и Al-Fe^{3+}-OH при ~878 $см^{-1}$ [24].

Характерными полосами поглощения в ИК-спектре феррита цинка и композитов биоуголь/$ZnFe_2O_4$ являются полосы колебаний катионов Me^{+}-O в тетраэдрической (600-500 $см^{-1}$) и октаэдрической (~450-350 $см^{-1}$) решетках [25]. Полосы с высокой интенсивностью при ~530 $см^{-1}$ на спектрах Zn-F, U600-F соответствуют колебаниям Zn–O и Fe-O в тетраэдрической позиции.

РЭМ микрофотографии поверхности исследуемых образцов, представленные на Рис. 2, свидетельствуют о формировании пористой структуры результирующего материала. Образец углеродного материала U600 представлен частицами неправильной формы различного размера в диапазоне 50-200 мкм (рис. 2 б).

При формировании композита U-600F морфология поверхности сохраняется и включает также присутствие отдельных кристаллитов или агломератов наночастиц феррита цинка. Насыпная плотность композитов снизилась от 0.655 (U400-F) до 0.56 (U600-F) $г/см^3$, что на 11-17% ниже, чем для исходных образцов углей, что может свидетельствовать об укрупнении частиц композитов.

Возможность использования полученных материалов в качестве сорбентов промышленных токсикантов была изучена в отношении ионов меди, содержание которой в водных средах нормируется $ПДК_в$=1 $мг/дм^3$ и ПДКр.х.= 0.001 $мг/дм^3$ [26, 27]. На рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции ионов меди из водного раствора 0.01 н $CuSO_4$ исследуемыми образцами углеродных материалов и композитов на их основе.

Как следует из рис. 3, для всех исследуемых образцов сорбентов характерно интенсивное протекание сорбции ионов меди на первом этапе процесса (10-40 мин), при котором сорбируется до 80-90% общей сорбционной емкости сорбента, что связано с доступностью сорбционных центров на поверхности образцов. С течением времени сорбция замедляется и окончательно равновесие сорбции устанавливается примерно через 120 мин от начала процесса. Для образца угля U600 на кинетической кривой имеется несколько участков, свидетельствующих об отличии скорости сорбции на поздних

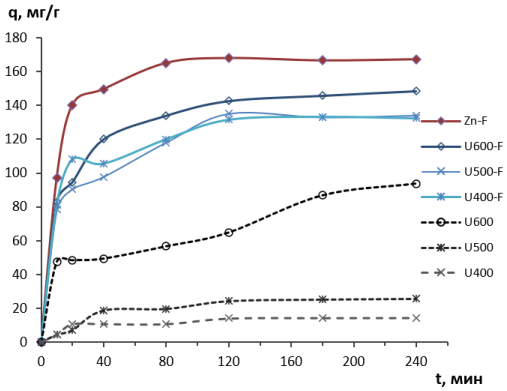

Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов меди из водного раствора 0,01 н $CuSO_4$ образцами углеродных сорбентов U400, U500, U600, феррита цинка (Zn-F) и композитов на их основе U400-F, U500-F, U600-F

Fig. 3. Kinetic curves of copper ion sorption from 0.01 N aqueous $CuSO_4$ solution by carbon sorbent samples U400, U500, U600, zinc ferrite (Zn-F), and composites based on them U400-F, U500-F, U600-F

этапах процесса, что может быть связано с диффузионными ограничениями и особенностями сформированной системы пор сорбента. Установление сорбционного равновесия при времени более 210 мин обнаружено также при сорбции ионов Cu^{2+} на биоуглях из ОСВ в [28].

Наибольшей сорбционной емкостью отличаются образцы феррита цинка [29] и полученных композитов, тогда как сорбционная емкость исходных образцов углей U400, U500, U600 существенно ниже (в 2 раза для U600, в 5-9 раз для U400 и U500). Следовательно, на величину сорбционной емкости полученных композитных сорбентов влияет как температура синтеза углей из ОСВ, так и введение фазы феррита в композит [20, 30].

В таблице 3 приведены кинетические характеристики сорбции ионов меди исследуемыми сорбентами. Модель кинетики псевдовторого порядка имеет более высокие коэффициенты детерминации в сравнении с моделью псевдо первого порядка и наилучшим образом описывает полученные кинетические кривые сорбции [28].

Значения констант скорости k_2 свидетельствуют о снижении скорости сорбции в ряду U400 >U500>U600, что может быть связано с диффузионными ограничениями в системе сформированных пор образцов при различных температурах синтеза. Рост сорбционной емкости образцов при повышении температуры синтеза, очевидно, связан с увеличением удельной поверхности и пористости образцов [31]. Введение фазы феррита в состав композитов на основе углей из ОСВ приводит к существенному росту сорбционной емкости сорбентов и возрастанию скорости процесса, что обусловлено специфическим взаимодействием фазы феррита с ионами меди [20].

Для выявления особенностей механизма сорбции далее были выбраны образцы U600 и U600-F, проявившие наибольшую сорбционную емкость к ионам меди. На рис. 4 представлены изотермы сорбции ионов меди исследуемыми сорбентами.

Экспериментальные изотермы сорбции имеют выпуклый вид и характеризуются областью насыщения в области средних и высоких концентраций растворов, что указывает на достижение предельной адсорбции, обусловленной формированием мономолекулярного слоя сорбата на поверхности сорбента. Подобный вид изотерм получен при сорбции

Таблица 3. Кинетические параметры сорбции ионов Cu^{2+} из 0,01 н раствора $CuSO_4$ образцами углеродных сорбентов, феррита цинка, и композитов на их основе
Table 3. Kinetic parameters of Cu^{2+} ion sorption from 0.01 N $CuSO_4$ solution by carbon sorbent samples, zinc ferrite, and composites based on them

Образец	Время установления равновесия, мин	Адсорбция, q_{exp}, мг/г	Параметры модели кинетики псевдо второго порядка		
			Кинетическое уравнение	Равновесное количество сорбата, q_e, мг/г	Константа скорости, k_2, г·мг$^{-1}$·мин$^{-1}$
U400	120	14.33	y=0.0651x+1.2204. R^2 = 0.9518	15.36	0.003473
U500	120	25.13	y=0.025x + 1.8649. R^2 = 0.8706	40.00	0.00034
U600	240	93.8	y=0.0099x+0.3528. R^2 = 0.9406	101.0	0.00028
U400-F	120	132.4	y=0.0073x+0.0599. R^2 = 0.9989	137.0	0.00089
U500-F	120	134.1	y=0.0071x+0.0844. R^2 = 0.9976	140.8	0.00710
U600-F	180	147.2	y=0.0064x+0.0725. R^2 = 0.9997	156.3	0.00056
Zn-F	120	167.2	y=0.0058x+0.0332. R^2 = 0.9993	172.4	0.00101

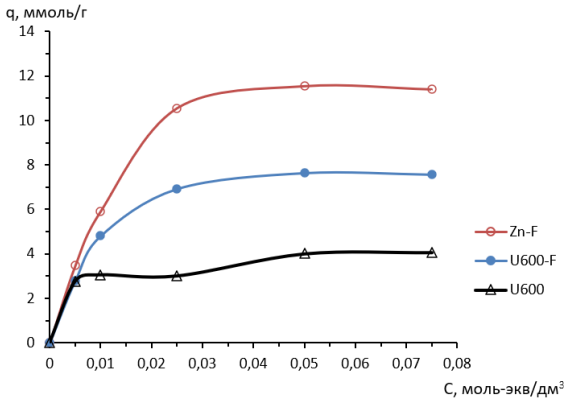

Рис. 4. Изотермы сорбции ионов меди из водных растворов $CuSO_4$ сорбентами U600, композитом U600-F и ферритом цинка (Zn-F)
Fig. 4. Sorption isotherms of copper ions from aqueous $CuSO_4$ solutions by U600 sorbent, U600-F composite, and zinc ferrite (Zn-F)

ионов меди на других углеродных материалах, полученных из промышленных отходов [32, 33, 28]. В водных растворах $CuSO_4$ сорбция ионов меди ферритами протекает в основном за счет взаимодействия гидратированных катионов с протонированными ОН-группами сорбента [29, 34]. Механизм адсорбции ионов меди углеродными материалами может иметь как электростатическую природу, так и хемосорбцию и комплексообразование [32, 35].

Аппроксимация полученных изотерм линейными уравнениями моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха [36] показала (таблица 4), что модель Ленгмюра более адекватна, чем модель Фрейндлиха, и адсорбция происходит на

Таблица 4. Параметры уравнений моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха
Table 4. Parameters of Langmuir and Freundlich adsorption model equations

Образец	Модель Ленгмюра					Модель Фрейндлиха			
	Уравнение	R^2	q_{max}, ммоль/г	q_{max}, мг/г	K_L, ($дм^3$/ммоль)	Уравнение	R^2	n	K_F (моль/г)·($дм^3$/моль)$^{1/n}$
U600	y =0.000x+ 0.308	0.844	3.25	103.9	30769	y=0.058x+ 0.585	0.778	0.06	3.9
U600-F	y=0.0012x+ 0.103	0.983	9.8	313.6	102	y=0.360x+ 1.346	0.876	0.4	22.2
Zn-F	y=0.001x+ 0.062	0.990	16.1	516.2	62.0	y=0.455x+ 1.654	0.884	0.5	45.1

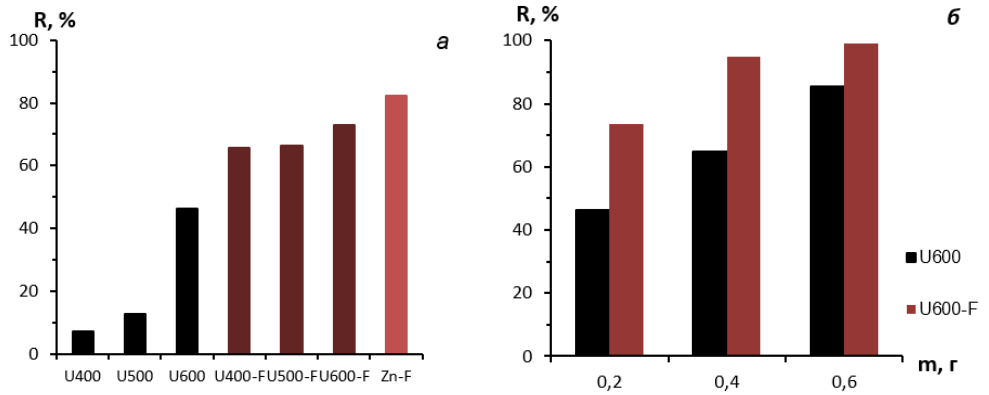

Рис. 5. Степень очистки воды от ионов меди образцами сорбентов на основе углей ОСВ, феррита цинка и композитов на их основе
Fig. 5. Degree of water purification from copper ions by sorbent samples based on sewage sludge chars, zinc ferrite, and composites based on them

относительно однородной поверхности с равномерным распределением активных центров близких по энергии.

Согласно модели Ленгмюра, адсорбция протекает с формированием монослоя на поверхности сорбента, следовательно, снижение значений предельной адсорбции в ряду Zn-F> U600-F> U600 свидетельствует о снижении числа активных центров на поверхности либо, о сокращении самой поверхности. Как было показано ранее, феррит цинка характеризуется повышенным сродством к ионам меди при сорбции из водных растворов [20, 29]. Введение феррита цинка в состав композита существенно (в 3 раза) повышает его сорбционную способность, а также придает композиту свойства магнитной проницаемости, позволяющие использовать метод магнитной сепарации для извлечения композитных сорбентов из растворов. Высокие значения констант равновесия сорбции свидетельствуют о благоприятных условиях сорбции и смещении сорбционного равновесия вправо.

На рис. 5 представлены результаты оценки степени очистки воды от ионов меди исследуемыми сорбентами. Наибольшую степень очистки воды обеспечивают композитные сорбенты U600-F (73%) и феррит цинка (82,4%). С увеличением массового соотношения сорбент/раствор (рис. 5б) можно существенно повысить эффективность очистки воды (до 100%).

Способность исследуемых сорбентов к повторному использованию без и после регенерации раствором 0.1 н HCl показана на рис. 6. При повторном использовании сорбционная способность угля

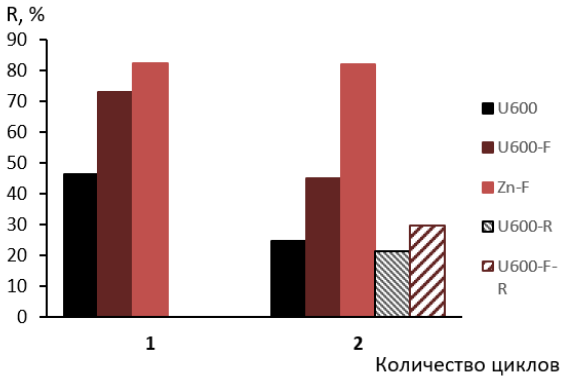

Рис. 6. Степень очистки воды от ионов меди сорбентами на основе углей ОСВ, феррита цинка и композитов на их основе до и после (R) регенерации 0,1 н HCl
Fig. 6. Degree of water purification from copper ions by sorbents based on sewage sludge chars, zinc ferrite, and composites based on them before and after (R) regeneration with 0.1 N HCl

Рис. 7. Действие неодимового магнита на водные дисперсии исследуемых сорбентов: а – U600, б – феррит цинка, в – композит U600-F
Fig. 7. Effect of a neodymium magnet on aqueous dispersions of the studied sorbents: a – U600, b – zinc ferrite, c – U600-F composite

U600 снижается на 47%, причем регенерация не влияет на сохранение сорбционной способности. Для образца композита U600-F сорбционная способность во втором цикле сорбции снижается на 38%, после регенерации на 59%, что указывает на блокировку значительной доли активных центров при сорбции в первом цикле и низкую эффективность регенерации сорбента раствором 0.1 н HCl. В случае ис пользования чистого феррита цинка, его сорбционная емкость во втором и последующих циклах преимущественно сохраняется [29].

На рис. 7 представлена качественная оценка магнитных свойств сорбентов при действии неодимового магнита.

Образец угля U600 не обладает свойством магнитной восприимчивости, в то время как магнитные свойства феррита цинка (магнитомягкий материал с намагниченностью насыщения 13.32 А·м^2/кг при напряженности поля 40 кЭ [37] обеспечили образцам феррита Zn-F и композита U600-F способность к магнитной сепарации и возможность быстрого и эффективного отделения от водной фазы действием внешнего магнитного поля.

Заключение

Синтез новых углеродных материалов из осадка сточных вод методом пиролиза позволяет, с одной стороны, решить проблему утилизации отхода очистных сооружений, с другой стороны, получить эффективные сорбенты тяжелых металлов из водной среды на их основе. Повышение температуры пиролиза осадка сточных вод приводит к изменению химического состава образцов углеродных

материалов за счет протекания реакций разложения органического вещества осадка, снижению насыпной плотности материалов и возрастанию их сорбционной способности к ионам меди в водных растворах. В ряду U400<U500<U600 сорбционная емкость образцов возрастает, что свидетельствует об увеличении пористости и удельной поверхности образцов, на которой формируется монослой сорбируемых ионов меди. Модель кинетики 2го порядка удовлетворительно описывает процесс сорбции и указывает на снижение скорости процесса в системе пор, сформированной при более высоких температурах синтеза образцов. Введение наночастиц феррита цинка в состав композитов на основе углей из ОСВ приводит к существенному росту сорбционной емкости сорбентов и повышает скорость сорбционного процесса. Наибольшую степень очистки воды от ионов меди (73-82%) обеспечили композитный сорбент U600-F и феррит цинка, вплоть до 100% при увеличении количества вводимого сорбента. При повторном использовании сорбционная способность углей и композитов снижается и не возобновляется при регенерации раствором HCl. При действии внешнего магнитного поля композитные сорбенты на основе углей из ОСВ и наночастиц феррита цинка успешно отделяются от жидкой фазы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Valiev V.S., Ivanov D.V., Shagidullin R.R., *Rossijskij zhurnal prikladnoj e`kologii*. 2020;. 4: 24. (In Russ.)
2. Potapova A.Yu., Barxatova O.A. *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Nauki o Zemle*. 2024; 48: 57-73. https://doi.org/10.26516/2073-3402.2024.48.57 (In Russ.)
3. Naqvi S.R., Tariq R., Shahbaz M., Naqvi M., Aslam M., Khan Z., Mackey H., Mckay G., Al-Ansari T. *Computers & Chemical Engineering,* 2021; 150: 107325, https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107325
4. Sevryugina N.S., Gerasimov V.A., Storozhev A.P. *Prirodoobustrojstvo*. 2020; 5: 117-123. (In Russ.)
5. Son A. Hoang, Nanthi Bolan, A.M.P. Madhubashani, Meththika Vithanage, Vishma Perera, Hasintha Wijesekara, Hailong Wang, Prashant Srivastava, M.B. Kirkham, Bede S. Mickan, Jörg Rinklebe, Kadambot H.M. *Environmental Pollution*, 2022; 293: 118564, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118564
6. Antonkiewicz J., Popławska A., Kołodziej B., Ciarkowska K., Gambuś F., Bryk M., Babula J. *J. Environ. Manag.* 2020; 264:110450. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110450
7. Kiselev D.Yu., Valeeva A.R., Valiullina A.I., Xaziaxmedova R.M., Bashkirov V.N., Grachev A.N. *Vestnik KuzGTU.* 2024; 2. (In Russ.)
8. Martin M.J., Serra E., Ros A., Balaguer M.D., Rigola M., *Desalination and Water Treatment,* 2004; 42(7): 1389-1394. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.011
9. Bagreev A., Bashkova S., Locke D.C., Bandosz T.J., *Environ Sci Technol.,* 2001; 35: 1537-1543. https://doi.org/10.1021/es001678h
10. Smith K.M., Fowler G.D., Pullket S., Graham N.J.D., *Water Research*, 2009; 43(10): 2569-2594, https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038
11. Karunanayake A.G., Todd O.A., Crowley M., Ricchetti L., Pittman C.U. Jr., Anderson R., Mohan D., Mlsna T., *Chem. Eng*., 2018; 331: 480-491. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.124
12. He R., Peng Z., Lyu H., Huang H., Nan Q., Tang J. *Sci. Total. Environ.,* 2018; 612:1177-1186. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.016
13. Wang H-Y., Chen P., Zhu Y-G., Cen K., Sun G-X. *Sci. Pollut. Res.,* 2019; 26: 8575-8584. https://doi.org/10.1007/s11356-019-04315-x
14. Zhang M., Gao B. Chem. Eng. J. 2013; 226: 286-292. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.077
15. Liu J., Cheng W., Yang X., Bao Y. *Sci. Total. Environ.* 2020; 704: 135252. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135252

16. Diao Z-H., Du J-J., Jiang D., Kong L-J., Huo W-Y., Liu C-M., Wu Q-H., Xu X-R. *Sci Total Environ*, 2018; 642: 505-515. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.093

17. Zhao G., Sun Y., Zhao Y., Wen T., Wang X., Chen Z., Sheng G., Chen C., Wang X. *Langmuir*, 2018; 35(1): 276-283. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03214

18. Yang S., Li Q., Chen L., Chen Z., Pu Z., Wang H., Yu S., Hu B., Chen J., Wang X. *J Hazard Mater*, 2019; 379: 120797. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120797

19. Li Z., Wang Z., Wu X., Li M., Liu X. *Chemosphere,* 2020; 240: 124884. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124884

20. Tomina E., Novikova L., Kotova A., Meshcheryakova A., Krupskaya V., Morozov I., Koroleva T., Tyupina E., Perov N., Alekhina Y. *AppliedChem.* 2023; 3: 452-476. https://doi.org/10.3390/appliedchem3040029

21. Xing J., Xu G., Li G. *Ecotoxicology and Environmental Safety,* 2021; 208: 111756, https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111756

22. Miricioiu M.G., Zaharioiu A., Oancea S., Bucura F., Raboaca M.S., Filote C., Ionete R.E., Niculescu V.C*., Applied Sciences*, 2021; 11(15): 7139. https://doi.org/10.3390/app11157139

23. Masengo J.L., Mulopo J., *Sci Rep.,* 2022; 12: 1670. https://doi.org/10.1038/s41598-022-05662-5

24. Krupskaya V., Zakusin S., Zakusina O., Belousov P., Pokidko B., Morozov I., Zaitseva T., Tyupina E., Koroleva T. *Minerals,* 2025; 15(1): 30. https://doi.org/10.3390/min15010030

25. Roumaih Kh., Ismail S.M., Labib Sh., Helal A., *J. Mater. Sci*. 2023; 58: 7948-7967 https://doi.org/10.1007/s10853-023-08539-8

26. SanPiN 1.2.3685-21 Gigienicheskie normativy` i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy` obitaniya (In Russ.)

27. Prikaz Minsel`xoza Rossii ot 13.12.2016 № 552 Ob utverzhdenii normativov kachestva vody` vodny`x ob``ektov ry`boxozyajstvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel`no dopustimy`x koncentracij vredny`x veshhestv v vodax vodny`x ob``ektov ry`boxozyajstvennogo znacheniya (In Russ.)

28. Militaru B.A., Pode R., Lupa L., Schmidt W., Tekle-Röttering A., Kazamer N. *Molecules,* 2020; 25(11): 2559. https://doi.org/10.3390/molecules25112559

29. Novikova L.A., Tomina E.V., Molchanova O.N., Zhukova E.A., Doroshenko A.V., Tyupina E.A. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2024; 24(5): 695-710. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12509 (In Russ.)

30. Khodosova N., Novikova L., Tomina E., Belchinskaya L., Zhabin A., Kurkin N., Krupskaya V., Zakusina O., Koroleva T., Tyupina E., Vasiliev A., Kazin P., *Minerals,* 2022; 12: 1474. https://doi.org/10.3390/min12111474

31. Almahbashi N.M.Y., Kutty S.R.M., Ayoub M., Noor A., Salihi I.U., Al-Nini A., Jagaba A.H., Aldhawi B.N.S., Ghaleb A.A.S. *Ain Shams Engineering Journal*, 2021; 12 (2): 1175-1182,
https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.07.026.

32. Dvoryankin D.Yu., Pervova I.G., Maslakova T.I., Klepalova I.A. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2023; 23(5): 868-878.2023; 23 (5): 868-878. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11721 (In Russ.)

33. Tomina E.V., Xodosova NA., Manukovskaya V.E., Lukin A.N., Korchagina A.Yu. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy`*, 2023; 23(3): 384-394. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11318 (In Russ.)

34. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. *Zhurn. analit. ximii,* 2016; 71(4): 339-356. https://doi.org/10.7868/S0044450216040071

35. Ali I., Basheer Al.A., Mbianda X.Y., Burakov A., Galunin E., Burakova I., Mkrtchyan E., Tkachev A., Grachev V. *Environment International*, 2019; 127: 160-180, https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.029.

36. Shvy`dko A.V., Timofeeva M.N., Simonov P.A. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy* 2021; 21(1): 42-50. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3218 (In Russ.)

37. Thandapani P., Viswanathan M.R., Denardin J.C. *Phys. Status Solidi A*. 2018, 1700842. https://doi.org/10.1002/pssa.201700842

Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 284-298.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 284-298.

ISSN 1680-0613

Информация об авторах / Information about the authors

Л.А. Новикова – доцент кафедры химии и биотехнологии, к.х.н., доцент, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация

Е.В. Томина – д.х.н., заведующий кафедрой химии и биотехнологии, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация; доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

О.Н. Молчанова – студентка 3 курса лесопромышленного факультета направления подготовки 19.03.01 – Биотехнология, профиль – Промышленная экология, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация

К.В. Жужукин – к.т.н., ст. преподаватель кафедры химии и биотехнологии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация, kinkon18@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-7093-3274

L.A. Novikova –Ph.D (chemistry), Associate professor, department of chemistry and biotechnology, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov", Voronezh, e-mail: novikov-la@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-1635-7739

E.V. Tomina – DSc in Chemistry, Head of the Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; associate professor of the Department of Materials Science and Nanosystem Industry, Voronezh state University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru; https://orcid.org/0000-0002-5222-0756

O.N. Molchanova – student of woodworking faculty, specialty 19.03.01 – Biotechnology, profile – Industrial ecology, Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation; e-mail: olle4ka2006mol@inbox.ru

K.V. Zhuzhukin – Ph.D, Senior Lecturer at Chemistry and Biotechnology department of the Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation, kinkon18@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-7093-3274

Статья поступила в редакцию 21.11.2025; одобрена после рецензирования 03.02.2026; принята к публикации 18.02.2026.
The article was submitted 21.11.2025; approved after reviewing 03.02.2026; accepted for publication 18.02.2026.