

УДК 663:502.1

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО КИЗЕЛЬГУРА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ МЕДИ

© 2016 Е.Ю. Руденко, В.В. Бахарев, Г.С. Муковнина, С.Ю. Бейбулатов,
А.А. Макарова, Е.Н. Макеева, Д.Р. Шакиров

Самарский государственный технический университет

Статья поступила в редакцию 25.04.2016

В статье рассматривается влияние различных способов сушки и термохимической активации отработанного кизельгура на процесс очистки сточных вод от меди. Исследования показали, что адсорбционные свойства отработанного кизельгура и степень удаления меди из сточных вод увеличиваются при возрастании температуры сушки. Термохимическая активация позволяет увеличить адсорбционные свойства кизельгура. Адсорбционные свойства отработанного кизельгура зависят от концентрации использованного для активации гидроксида натрия, продолжительности термического воздействия и соотношения отработанный кизельгур/гидроксид натрия. Результаты исследований свидетельствуют, что отработанный кизельгур после термохимической активации можно применять для очистки сточных вод от меди. Эффективность очистки модельного раствора сточных вод от меди при использовании отработанного кизельгура, подвергнутого термохимической модификации с гидроксидом натрия, достигает 98,70 %.

Ключевые слова: отходы пивоварения, отработанный кизельгур, сушка, термохимическая активация, сточные воды, очистка, медь.

Отработанный кизельгур – один из основных отходов пивоваренного производства – состоит из остатков диатомовых водорослей (кизельгура) и органических соединений, осевших на кизельгуре при фильтрации пива: нерастворимых веществ ячменного солода и несоложенных материалов, клеток пивных дрожжей, белков, высокомолекулярных полимеров глюкозы и других органических веществ [1]. На протяжении многих лет пивоваренные предприятия не беспокоила проблема утилизации отработанного кизельгура, т.к. они сбрасывали его в канализационную систему, вызывая, таким образом, опасность ее засорения и увеличивая минерализацию сточных вод [2, 3]. В настоящее время проводятся исследования по поиску наиболее рациональных и экономически выгодных методов утилизации отработанного кизельгура или его регенерации. Отработанный кизельгур подвергают термической или химической регенерации [4], используют в сельском хозяйстве для удобрения почвы [5],

для рекультивации почв, загрязненных нефтью [6]. Путем кислотной или щелочной активации из отработанного кизельгура получают адсорбент для очистки промышленных стоков, например от гербицидов [7-10].

Цель исследования – определение возможности использования отработанного кизельгура для очистки сточных вод от меди. Задачи исследования – изучение влияния различных способов сушки и термохимической активации отработанного кизельгура на процесс очистки сточных вод от меди.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали отработанный кизельгур влажностью 45-50 %, полученный на одном из пивоваренных предприятий Самарской области.

Высушивание влажного отработанного кизельгура проводили при температуре 25-200 °С до постоянной массы. Для термохимической активации 10-30 г сухого отработанного кизельгура смешивали со 100 мл 0,5-2,5 М раствора гидроксида натрия и выдерживали при температуре 60 °С и 100 °С в течении 20-60 минут. После термохимической модификации отработанный кизельгур пять раз отмывали 100 мл дистиллированной воды, воду сливали после отстаивания. Влажный отработанный кизельгур после термохимической активации высушивали при температуре его первоначального высушивания до постоянной массы.

Очистку модельного раствора сточных вод проводили по методу Lu и соавт. [11] в нашей модификации [12]. Для этого в плоскодонной

Руденко Елена Юрьевна, доктор биологических наук, профессор кафедры технологии пищевых производств и парфюмерно-косметических продуктов.

E-mail: e_rudenko@rambler.ru

Бахарев Владимир Валентинович, доктор химических наук, декан факультета пищевых производств.

E-mail: fpp@samgtu.ru

Муковнина Галина Сергеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии пищевых производств и парфюмерно-косметических продуктов.

E-mail: galinatukovnnina@yandex.ru

Бейбулатов Семен Юрьевич, студент.

Макарова Анна Александровна, студентка.

Макеева Екатерина Николаевна, студентка.

Шакиров Дамир Ринатович, студент.

колбе вместимостью 250 мл на лабораторных весах взвешивали 5 г отработанного кизельгура, добавляли цилиндром 70 мл 1%-ного раствора CuSO_4 . Содержимое колбы перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 30 мин. Содержание ионов меди определяли иодометрическим методом [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные лабораторных исследований воздействия температуры сушки на степень удаления меди из модельного раствора сточных вод показывают, что адсорбционные свойства отработанного кизельгура больше всего увеличиваются в результате его высушивания при температуре 105 °С (рис. 1).

Термохимическая активация 10 г отработанного кизельгура со 100 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия в течение 30 минут при температуре 60 °С позволяет увеличить адсорб-

ционные свойства отработанного кизельгура (рис. 2). Наибольшая степень удаления меди из модельного раствора сточных вод отмечена при использовании отработанного кизельгура, высушенного при температуре 50 °С. При этом у активированного отработанного кизельгура, высушенного при температуре 50 °С способность удалять ионы меди из модельного раствора сточных вод увеличивается в 11,26 раза.

Адсорбционные свойства отработанного кизельгура, высушенного при 105 °С и прошедшего термохимическую активацию в течение 60 минут при температуре 100 °С зависят от концентрации раствора гидроксида натрия, использованного для проведения активации (рис. 3). С увеличением концентрации раствора гидроксида натрия адсорбционные свойства отработанного кизельгура повышаются в 10,18 раза.

Результаты исследований зависимости степени удаления меди из модельного раствора сточных вод от продолжительности обработки

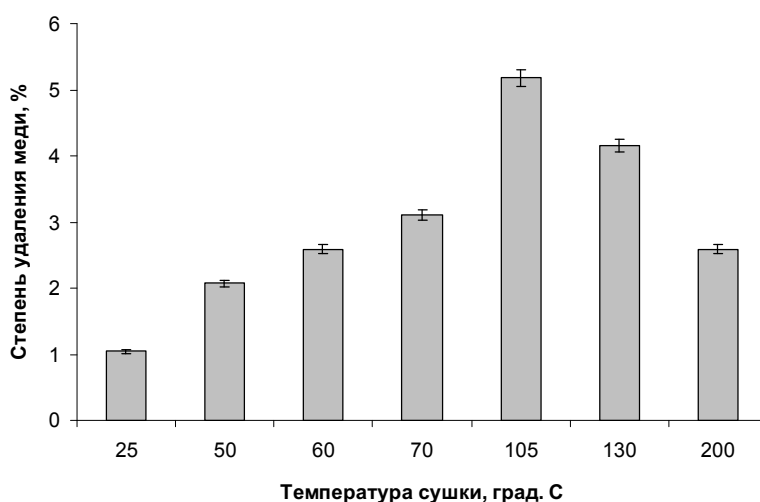


Рис. 1. Зависимость степени удаления меди от температуры сушки отработанного кизельгура

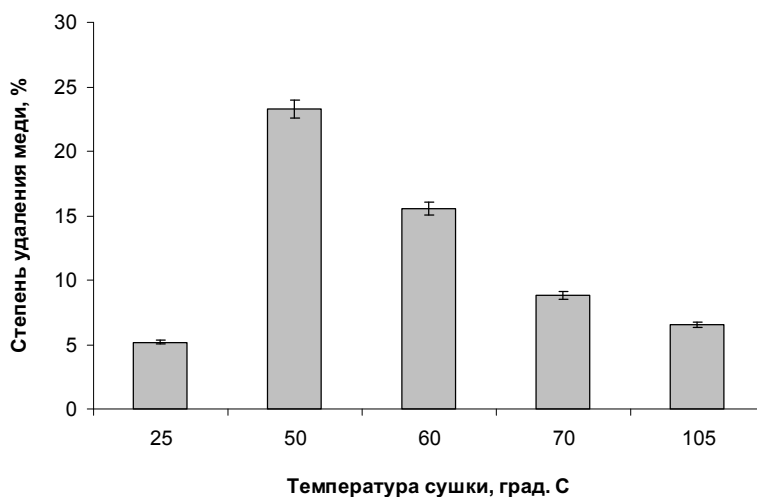


Рис. 2. Зависимость степени удаления меди от температуры сушки отработанного кизельгура при активации 30 мин. при 60 °С (10 г отработанного кизельгура / 100 мл 0,5 М NaOH)

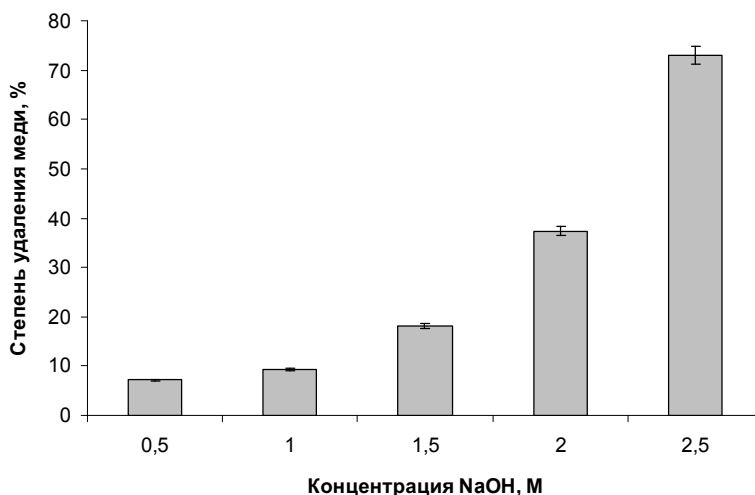


Рис. 3. Зависимость степени удаления меди от концентрации NaOH (10 г отработанного кизельгура / 100 мл NaOH)

10 г отработанного кизельгура, высушенного при 105 °С, с 2,5 М раствором гидроксида натрия при температуре 100 °С (рис. 4) показывают, что адсорбционные свойства отработанного кизельгура возрастают с увеличением продолжительности термического воздействия.

Лабораторные исследования зависимости степени удаления меди из модельного раствора сточных вод от соотношения отработанный кизельгур, высушенный при температуре 105 °С, к 2,5 М раствору гидроксида натрия свидетельствуют об увеличении адсорбционных свойств отработанного кизельгура по отношению к меди при возрастании этого соотношения (рис. 5).

Проведенные исследования показали, что отработанный кизельгур, образовавшийся в процессе фильтрации пива, можно использовать для получения адсорбента для очистки сточных вод от меди. Установлено, что наибольшая адсорб-

ционная способность проявляется у адсорбента, полученного из 30 г отработанного кизельгура, высушенного при температуре 105 °С, подвергнутого термохимической активации со 100 мл 2,5 М раствора гидроксида натрия при температуре 100 °С в течении 60 минут. При использовании такого адсорбента степень очистки модельного раствора сточных вод от меди достигает 98,70 %.

Известно, что кизельгур на 87-91 % состоящий из оксида кремния, с примесями оксидов алюминия и железа, обладает высокой пористостью, поэтому его используют в различных отраслях промышленности в качестве фильтрующего материала, но имеет слабую адсорбционную активность [14]. Отмечено, что адсорбирующая способность отработанного кизельгура превышает данный показатель у чистого кизельгура. Это обусловлено наличием в отработанном кизельгуре дополнительных адсорбирующих областей

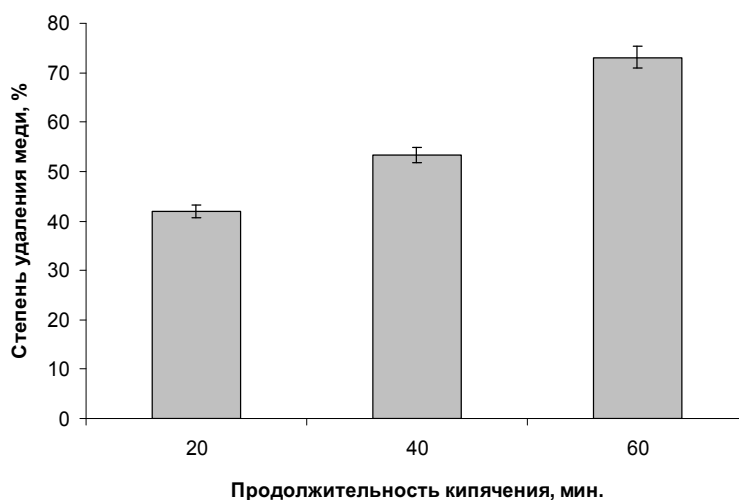


Рис. 4. Зависимость степени удаления меди от продолжительности обработки 10 г отработанного кизельгура при температуре 100 °С со 100 мл 2,5 М NaOH

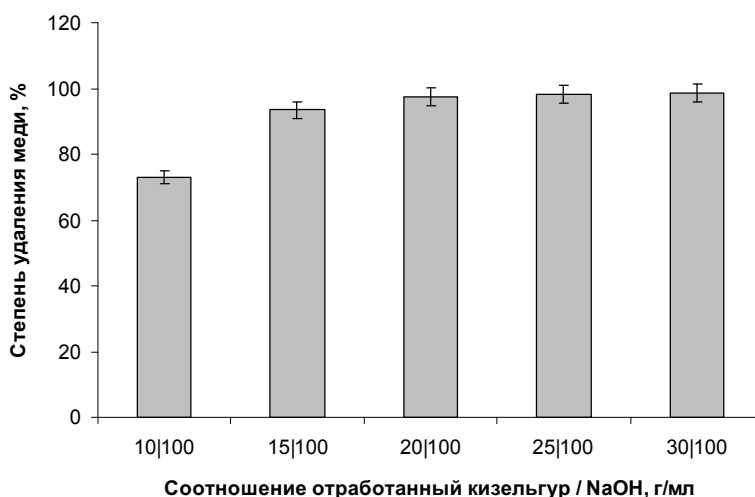


Рис. 5. Зависимость степени удаления меди от соотношения отработанный кизельгур / 2,5 М NaOH при температуре 100 °С

вследствие высокого содержания органических веществ, связанных с кизельгуровой матрицей [10]. Исследования, проведенные Tsai и соавторами [7-10, 14] показали, что адсорбционные свойства отработанного кизельгура увеличиваются при его кислотной и щелочной модификации и проверили эффективность адсорбента, полученного путем модификации 5 г отработанного кизельгура со 100 мл 2,5 М раствора NaOH при 100 °С в течении 2-х часов, при очистке сточных вод, содержащих гербицид, применяемый для уничтожения посадок марихуаны [9]. Результаты наших исследований не противоречат данным, полученным Tsai и соавторами [7-10, 14], но позволяют оптимизировать процесс термохимической модификации отработанного кизельгура с целью получения адсорбента для очистки сточных вод от меди.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что отработанный кизельгур после термохимической активации можно применять для очистки сточных вод от меди. Эффективность очистки модельного раствора сточных вод от меди при использовании отработанного кизельгура, подвергнутого термохимической модификации с гидроксидом натрия, достигает 98,70 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kieselguhr sludge from the deep bed filtration of beverages as a source for silicon in the production of calcium silicate bricks / W. Russ, H. Mörtel, R. Meyer-Pittroff, A. Babeck // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 2547-2559.
2. Колпакчи А.П., Голикова Н.В., Андреева О.П. Вторичные материальные ресурсы пивоварения. М.: Агропромиздат, 1986. 160 с.
3. Schmid, N.A. Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften von Filterhilfsmitteln durch ein thermisches Verfahren. Dokt.-Ing. Munchen, 2002. 191 s.
4. Russ W. Examples of special case studies in different branches // Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2007. P. 259-272.
5. Schildbach D. Process for the disposal and use of waste kieselguhr from the beverages industry with the aid of a biological soil/plant filter system: Patent DE 3701346.1988.
6. Руденко Е.Ю. Биоремедиация нефтезагрязненных почв органическими компонентами отходов пищевой (пивоваренной) промышленности: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Владимир, 2015. 32 с.
7. Tsai W.T., Hsien K.J., Yang J.M. Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application for removal of dye from aqueous solution // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 275. P. 428-433.
8. Tsai W.T., Hsien K.J., Lai C.M. Chemical activation of spent diatomaceous earth by alkaline etching in the preparation of mesoporous adsorbents // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 3. P. 7513-7520.
9. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth / W.T. Tsai, K.J. Hsien, Y.M. Chang, C.C. Lo // Bioresour. Technol. 2005. V. 96. P. 657-663.
10. Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste / W.T. Tsai, H.C. Hsu, T.Y. Su, K.Y. Lin, C.M. Lin // J. Hazard. Mater. 2008. V. 154. P. 73-78.
11. Lu, S., Gibb S.W. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. P. 1509-1517.
12. Руденко, Е.Ю., Муковнина Г.С. Экологическая биотехнология: лабораторный практикум. Самара: СамГТУ, 2014. 76 с.
13. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.

14. Tsai W.T., Lai C.M., Hsien K.J. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified

by hydrofluoric acid etching // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 297. P. 749-754.

POSSIBILITY OF USE OF THE FULFILLED KIESELGUHR FOR SEWAGE TREATMENT FROM COPPER

© 2016 E.Yu. Rudenko, V.V. Bakharev, G.S. Mukovnina, S.Yu. Beybulatov,
A.A. Makarova, E.N. Makeeva, D.R. Shakirov

Samara State Technical University

In article influence of various ways of drying and thermochemical activation of the fulfilled diatomaceous earth on process of sewage treatment from copper is considered. Researches have shown that the adsorptive properties of the fulfilled diatomaceous earth and extent of removal of copper from sewage increase at increase of temperature of drying. Thermochemical activation allows to increase the adsorptive properties of diatomaceous earth. The adsorptive properties of the fulfilled diatomaceous earth depend on concentration of the sodium hydroxide used for activation, duration of thermal influence and a ratio the fulfilled diatomaceous earth/sodium hydroxide. Results of researches demonstrates that the fulfilled diatomaceous earth after thermochemical activation can be applied to sewage treatment from copper. Efficiency of purification of model solution of sewage of copper when using of the fulfilled diatomaceous earth subjected to thermochemical modification with sodium hydroxide reaches 98,70 %.

Keywords: brewing waste, fulfilled diatomaceous earth, drying, thermochemical activation, sewage, purification, copper.

Elena Rudenko, Doctor of Biology, Professor at the Technology of Alimentary Productions and Perfumery-Cosmetic Products Department. E-mail: e_rudenko@rambler.ru

Vladimir Bakharev, Doctor of Chemistry, Dean of Faculty of Food Manufactures. E-mail: fpp@samgtu.ru

Galina Mukovnina, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Technology of Alimentary Productions and Perfumery-Cosmetic Products Department.

E-mail: galinamukovnina@yandex.ru

Semen Beybulatov, Student.

Anna Makarova, Student.

Ekaterina Makeeva, Student.

Damir Shakirov, Student.