

УДК 663:502.1

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ ОТРАБОТАННЫМ КИЗЕЛЬГУРОМ

© 2017 В.В. Ващенко, Е.Ю. Руденко, В.В. Бахарев, Г.С. Муковнина, В.В. Ермаков

Самарский государственный технический университет

Статья поступила в редакцию 20.09.2017

В статье рассматривается возможность использования отработанного кизельгура для очистки сточных вод от нефти. При возрастании температуры сушки увеличиваются адсорбционные свойства отработанного кизельгура и степень удаления нефти из сточных вод.

*Ключевые слова:* отходы пивоварения, отработанный кизельгур, сточные воды, очистка, нефть.

Отработанный кизельгур наряду с пивной дробинкой является одним из основных отходов пивоваренного производства. Он содержит кизельгур, образованный остатками диатомовых водорослей, преимущественно состоящих из оксида кремния, с примесями оксидов алюминия и железа, и различные органические соединения: нерастворимые вещества солода и несоложенных материалов, клетки пивных дрожжей, белки, высокомолекулярные полимеры глюкозы и другие органические вещества, осевшие на кизельгуре при фильтрации пива [1]. Многие годы пивоваренные предприятия утилизировали отработанный кизельгур на полигонах или сбрасывали в канализационную систему, таким образом, повышая минерализацию сточных вод, вызывая необходимость их дополнительной очистки, и увеличивая опасность засорения системы водоотведения [2, 3]. В настоящее время отечественные и зарубежные исследователи изучают возможности регенерации отработанного кизельгура [4], а также ведут поиск наиболее экономически выгодных методов утилизации отработанного кизельгура или рационального использования содержащихся в нем веществ [5, 6]. Путем активации из отработанного кизельгура растворами кислот или щелочей получают адсорбент для очистки промышленных сточных вод от гербицидов [7-10] и ионов меди [11, 12].

*Ващенко Варвара Владимировна, магистрант факультета пищевых производств. E-mail: v.makore@yandex.ru*

*Руденко Елена Юрьевна, доктор биологических наук, доцент, профессор кафедры «Технология пищевых производств и парфюмерно-косметических продуктов». E-mail: e\_rudenko@rambler.ru*

*Бахарев Владимир Валентинович, доктор химических наук, доцент, 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: galinatukovnina@yandex.ru*

*Ермаков Василий Васильевич, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Химическая технология и промышленная экология». E-mail: ncre@mail.ru*

### ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель исследования – определение возможности использования отработанного кизельгура для очистки сточных вод от нефти. Задачи исследования – изучение возможности использования отработанного кизельгура для очистки воды от нефти статическим и динамическим способами.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали отработанный кизельгур влажностью 45-50 %, полученный на одном из пивоваренных предприятий Самарской области. Высушивание влажного отработанного кизельгура проводили при температурах 105 °С и 300 °С до постоянной массы.

Для изучения возможности использования отработанного кизельгура для очистки воды от нефти статическим способом готовили смесь нефти в воде концентрацией 100 мг/л, 200 мг/л и 400 мг/л. Для этого навеску нефти смешивали с необходимым объемом водопроводной воды на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 10-15 минут при 1500 об/мин. Отбирали 100 мл приготовленного раствора. Добавляли 10 г отработанного кизельгура, перемешивали на магнитной мешалке 20 мин при частоте вращения 1000 об/мин.

Для изучения возможности использования отработанного кизельгура для очистки воды от нефти динамическим способом из перколятора делали сорбционную колонну. Помещали в нее 10 г отработанного кизельгура, добавляли 100 мл смеси нефти с водой концентрацией 100 мг/л.

Смеси нефти с водой, очищенные статическим и динамическим способом фильтровали через бумажный фильтр. Полученный фильтрат переносили в делительную воронку, добавляли 10 мл гексана, интенсивно встряхивали, перемешивали несколько минут, ждали отслоения, затем сливали отслоившуюся часть в слив, раствор

нефти в гексане сливали в стаканчик, обезвоживали сульфитом натрия, фильтровали через бумажный фильтр. Содержание нефти определяли флуориметрическим методом [13].

Эксперименты проводили в трехкратной повторности, исследования каждой пробы осуществляли в трех повторностях. При обсуждении результатов учитывали статистически достоверные различия при  $p < 0,05$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лабораторные исследования показали, что отработанный кизельгур можно эффективно применять для очистки модельного раствора сточных вод от нефти статическим и динамическим способами.

В модельных растворах сточных вод, имеющих концентрации нефти 100 мг/л, 200 мг/л и 400 мг/л, очищенных статическим способом с использованием отработанного кизельгура, высушенного при температуре 105 °С, содержание нефти уменьшалось в 34,54-113,77 раз (рис. 1). При этом наибольшая эффективность удаления нефти отработанным кизельгуром отмечена у модельного раствора сточных вод, имевшего начальную концентрацию нефти в смеси равную 400 мг/л.

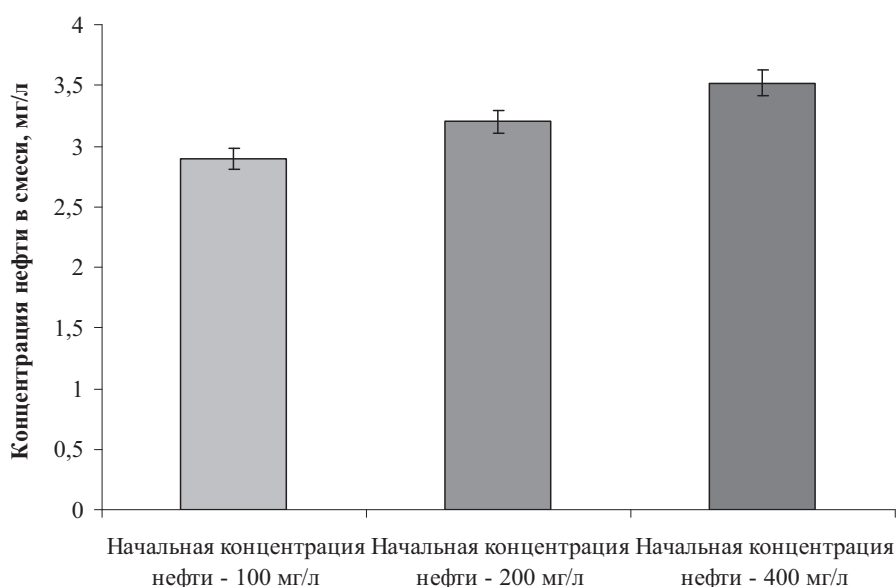
Увеличение температуры сушки отработанного кизельгура со 105 °С до 300 °С изменяет адсорбционную активность получающегося продукта. Адсорбционные свойства отработанного кизельгура повышаются с возрастанием температуры его высушивания (рис. 2).

Очистка модельного раствора сточных вод, имеющего начальную концентрацию нефти равную 100 мг/л, отработанным кизельгуром, высушенным при 105 °С, позволяет снизить концентрацию нефти в 34,54 раза. Использование отработанного кизельгура, высушенного при 300 °С, для очистки модельного раствора сточных вод, имеющего начальную концентрацию нефти равную 100 мг/л, позволяет уменьшить концентрацию нефти в 61,01 раза.

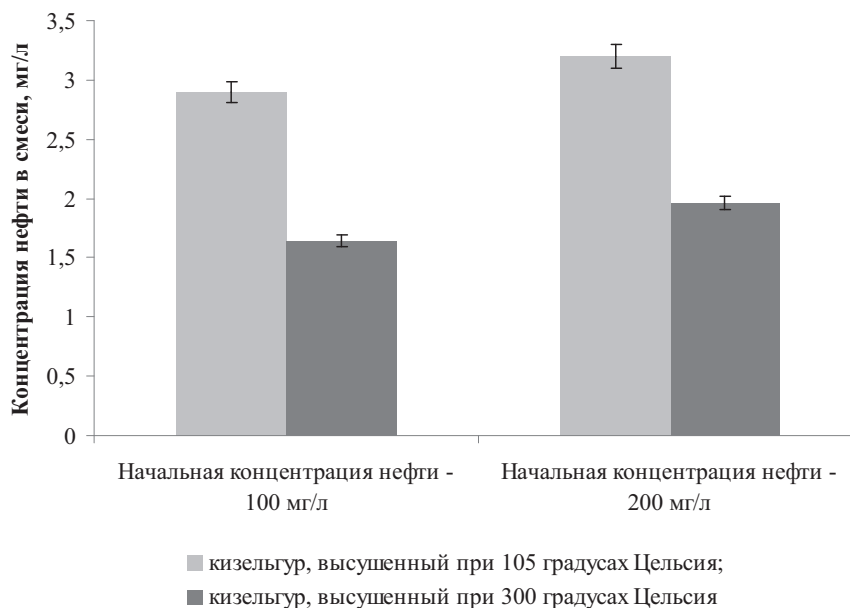
Адсорбция нефти из модельного раствора сточных вод, имеющего ее начальную концентрацию равную 200 мг/л, отработанным кизельгуром, высушенным при 105 °С, позволяет снизить концентрацию нефти в 62,50 раза. Применение отработанного кизельгура, высушенного при 300 °С, для очистки модельного раствора сточных вод, имеющего начальную концентрацию нефти равную 200 мг/л, позволяет уменьшить концентрацию нефти в 101,88 раза.

Использование динамического способа удаления нефти из модельного раствора сточных вод отработанным кизельгуром, высушенным 105 °С при оказалось менее эффективным, чем применение статического способа (рис. 3).

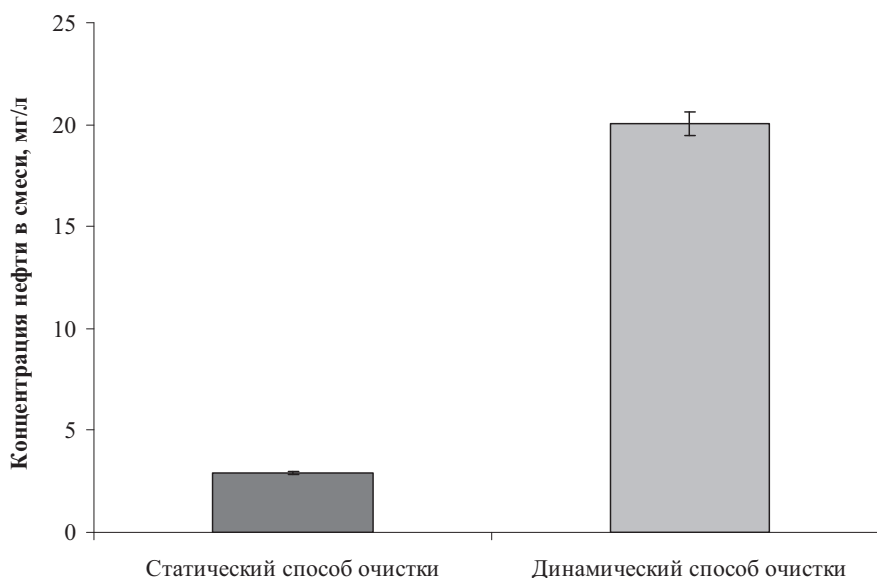
Применение статического способа очистки модельного раствора сточных вод, имеющего начальную концентрацию нефти равную 100 мг/л, отработанным кизельгуром, высушенным при 105 °С, позволяет снизить концентрацию нефти в 34,54 раза. Очистка модельного раствора сточных вод, имеющего начальную концентрацию нефти равную 100 мг/л, отработанным кизельгуром, высушенного при 105 °С, динами-



**Рис. 1.** Содержание нефти в модельных растворах сточных вод, очищенных отработанным кизельгуром, высушенным при температуре 105 °С, статическим способом



**Рис. 2.** Содержание нефти в модельных растворах сточных вод, очищенных отработанным кизельгуром, высушенным при температурах 105 °С и 300 °С, статическим способом



**Рис. 3.** Содержание нефти в модельных растворах сточных вод, имеющих начальную концентрацию нефти 100 мг/л, очищенных отработанным кизельгуром, высушенным при температуре 105 °С, статическим и динамическим способами

ческим способом позволяет уменьшить концентрацию нефти в 4,99 раза.

Кизельгур, преимущественно 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 чистый кизельгур имеет слабую адсорбционную активность [14]. Адсорбирующая способность отработанного кизельгура выше, чем у чистого кизельгура, из-за наличия дополнительных адсорбирующих областей, образующихся из органических

веществ, связанных с кизельгуровой матрицей [10]. Исследования Tsai и соавторов [7-10, 14] показали, что адсорбционные свойства отработанного кизельгура изменяются при его модификации растворами различных кислот или щелочей. Результаты исследований Руденко и соавторов [11, 12] показали возможность оптимизации процесса термохимической модификации отработанного кизельгура с целью получения адсорбента для очистки сточных вод от ионов меди.

Анализ данных, полученных в результате экспериментов по очистке модельного раствора

сточных вод отработанным кизельгуром, свидетельствует о том, что на способность отработанного кизельгура удалять нефть из модельного раствора сточных вод влияет температура его сушки.

### ВЫВОДЫ

Отработанный кизельгур, образовавшийся при фильтрации пива, можно использовать в качестве адсорбента для очистки сточных вод от нефти. Адсорбционные свойства отработанного кизельгура по отношению к нефти возрастают при увеличении температуры его сушки. Статический способ удаления нефти из сточных вод с помощью отработанного кизельгура более эффективен, чем динамический.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Russ, W. 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. Вторичные материальные ресурсы пивоварения / А.П. Колпакчи, Н.В. Голикова, О.П. Андреева. М.: Агропромиздат, 1986. 160 с.
3. Schmid, N.A. Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften von Filterhilfsmitteln durch ein thermisches Verfahren. Dokt.-Ing. / Schmid Nikolaj Andrej. Munchen, 2002. – 191 s.
4. Russ, W. Examples of special case studies in different branches / W. Russ // Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. – New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2007. – P. 259-272.
5. Patent DE 3701346, 28.07.1988.
6. Руденко, Е.Ю. Биоремедиация нефтезагрязненных почв органическими компонентами отходов пищевой (пивоваренной) промышленности: автореф. дис. ... докт. биол. наук. 03.02.08 / Руденко Елена Юрьевна. – Владимир, 2015. – 32 с.
7. Tsai, W.T. Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application for removal of dye from aqueous solution / W.T. Tsai, K.J. Hsien, J.M. Yang // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 275. – P. 428-433.
8. Tsai, W.T. Chemical activation of spent diatomaceous earth by alkaline etching in the preparation of mesoporous adsorbents / W.T. Tsai, K.J. Hsien, C.M. Lai // Ind. Eng. Chem. Res. – 2004. – V. 3. – P. 7513-7520.
9. Tsai, W.T. 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. Tsai, W.T. 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. Руденко, Е.Ю. Возможность использования отработанного кизельгура для очистки сточных вод от меди / Е.Ю. Руденко, В.В. Бахареv, Г.С. Муковнина, С.Ю. Бейбулатов, А.А. Макарова, Е.Н. Макеева, Д.Р. Шакиров // Известия Самарского научного центра РАН. – 2016. – Т. 18. – № 5. – С. 24-28.
12. Руденко, Е.Ю. Влияние различных способов термохимической активации отработанного кизельгура на процесс очистки сточных вод от меди / Е.Ю. Руденко, В.В. Бахареv, Г.С. Муковнина, А.А. Макарова, С.Ю. Бейбулатов, Е.Н. Макеева, Д.Р. Шакиров // Экология промышленного производства. – 2017. – № 1 (97). – С. 18-21.
13. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2007. – 270 с.
14. Tsai, W.T. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching / W.T. Tsai, C.M. Lai, K.J. Hsien // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 297. – P. 749-754.

### STUDYING OF POSSIBILITY OF SEWAGE TREATMENT FROM OIL THE FULFILLED KIESELGUHR

© 2017 V.V. Vaschenko, E.Yu. Rudenko, V.V. Bakharev, G.S. Mukovnina, V.V. Ermakov

Samara State Technical University

In article possibility of use of the fulfilled kieselguhr for sewage treatment from oil is considered. At drying temperature increase the adsorptive properties of the fulfilled kieselguhr and degree of removal of oil from sewage increase.

Keywords: brewing waste, fulfilled kieselguhr, sewage, purification, oil.

Varvara Vaschenko, Graduate Student at the Food manufactures Faculty. E-mail: v.makore@yandex.ru  
Elena Rudenko, Doctor of Biology, Associate Professor, Professor at the Technology of Alimentary Productions and Perfumery-Cosmetic Products Department.  
E-mail: e\_rudenko@rambler.ru  
Vladimir Bakharev, Doctor of Chemistry, Associate Professor, Dean at the Food Manufactures Faculty.

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  
Vasily Ermakov, Candidate of Technics, Associate Professor at the Chemical Technology and Industrial Ecology Department. E-mail: ncp@mail.ru