

Перспективы сонохимической обработки сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества

© 2020. Р. К. Закиров, к. т. н., доцент,
Ф. Ю. Ахмадуллина, ст. преподаватель,
Е. С. Балымова, к. т. н., доцент,

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68,
e-mail: zakrus@mail.ru

Проведены исследования по изучению влияния низкочастотного ультразвука на деструкцию неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) различной молекулярной массы для подтверждения перспективности его использования в процессе локальной очистки сточных вод, содержащих данные поллютанты. Оценку уровня дезинтеграции полиэтиленоксида и оксанола осуществляли двумя методами в сравнительном аспекте: вискозиметрией и фотоколориметрией. Выявлен аналогичный характер зависимостей эффективности деструкции неионогенных СПАВ, полученных на основе фотоколориметрических и вискозиметрических измерений. Установлено более значительное влияние интенсивности ультразвукового воздействия на степень разложения неионогенных СПАВ по сравнению с продолжительностью ультразвуковой обработки. Показана возможность проявления поверхностно-активных свойств у продуктов распада исследованных поллютантов. Предложены перспективные режимы ультразвуковой обработки промышленных стоков. Подтверждена возможность использования вискозиметрического метода для экспресс-определения наиболее эффективного режима ультразвукового воздействия.

Ключевые слова: синтетические поверхностно-активные вещества, ультразвук, очистка сточных вод, фотометрия, вискозиметрия.

Prospects for sonochemical treatment of wastewater containing synthetic surfactants

© 2020. R. K. Zakirov ORCID: 0000-0003-3771-4077
F. Y. Akhmadullina ORCID: 0000-0001-6538-5616
E. S. Balymova ORCID: 0000-0002-4268-7600

Kazan National Research Technological University,
68, Karla Marksa St., Kazan, Russia, 420015,
e-mail: zakrus@mail.ru

Experimental studies have been carried out to study the effect of low-frequency ultrasound on the destruction of nonionic synthetic surfactants, which have different molecular weights. Model solutions of two nonionic surfactants: polyethylene oxide and oxanol were chosen as the objects of study. The studies were carried out in order to confirm the prospects of using low-frequency ultrasound in the process of local treatment of wastewater containing nonionic synthetic surfactants. The level of disintegration of polyethylene oxide and oxanol was evaluated by two methods in a comparative aspect: viscometry and photocolourimetry. A similar nature of the dependences of the destruction efficiency of nonionic surfactants obtained on the basis of photocolourimetric and viscometric measurements was revealed. The possibility of using the viscometric method for express determination of the most effective mode of ultrasonic exposure has been confirmed.

A more significant effect of the intensity of ultrasonic action on the degree of decomposition of nonionic surfactants was found in comparison with the duration of ultrasonic treatment. The possibility of manifestation of surface-active properties in the decay products of the studied pollutants is shown. Prospective modes of ultrasonic treatment of industrial effluents are proposed. As a result of the research, the most promising from the point of view of economics and purification efficiency mode of preliminary ultrasonic treatment of industrial effluents was established: 6 W/cm² intensity and 1 min duration. This mode provides a sufficiently high efficiency of decomposition of nonionic surfactants. At significant initial concentrations of nonionic surfactants in wastewater (above 50 mg/dm³), it is recommended to increase the intensity of ultrasonic action.

Keywords: synthetic surfactants, ultrasound, wastewater treatment, photometry, viscosimetry.

К приоритетным поллютантам промышленных сточных вод (СВ) относятся синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), в большей части плохо поддающиеся биоразложению и затрудняющие окисление других загрязнителей [1–5]. Причиной их негативного воздействия на процесс биологической очистки, как наиболее распространённого способа очистки СВ, служат токсичность СПАВ и высокая способность к пенообразованию. Поэтому наличие поверхностно-активных веществ в стоках даже в низких концентрациях, до 0,5 мг/дм³, обуславливает интенсивное образование пены в аэротенках, что приводит к нарушению кислородного режима и созданию неблагоприятных условий для развития биоценоза активного ила (АИ), осуществляющего очистку промышленных стоков [2], ухудшению его седиментационных свойств.

Токсичность СПАВ связывают с их взаимодействием с компонентами цитоплазматической мембраны (ЦМ), вследствие чего она перестаёт служить барьером проницаемости. Деструкция ЦМ с последующим проникновением поллютанта внутрь клетки и взаимодействием с клеточными белками, липидами и липопротеидами может привести к гибели клетки [6].

Полифункциональность действия СПАВ, а также биорезистентность большинства из них приводит к снижению степени очистки промышленных стоков.

В связи с этим, система водоотведения, обычно базирующаяся на смешении локальных СВ с последующей очисткой объединённого стока на биологических очистных сооружениях, не всегда эффективна, несмотря на снижение его токсичности в результате разбавления. Это особенно характерно для предприятий химической и нефтехимической отрасли, непостоянство состава и расхода СВ которых обуславливает формирование

неадаптированного АИ, неспособного ассимилировать специфические загрязняющие вещества. В результате качество очищенных стоков не отвечает нормативным требованиям по токсичным и биорезистентным поллютантам, особенно в случаях аномальных сбросов.

Один из перспективных путей решения проблемы – предварительная обработка СВ, содержащих экотоксиканты, в поле ультразвуковых волн, учитывая высокую технологичность способа [7–9] и способность низкочастотного ультразвука деструктировать большой ряд химических соединений различной природы [10–13]. Его реализации в практике водоочистки способствуют разработки в области создания современных экономичных ультразвуковых установок [14].

Целью настоящей работы являлось исследование принципиальной возможности использования низкочастотного ультразвука для разложения биорезистентных неионогенных СПАВ, содержащихся в сточных водах производств органического синтеза.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись модельные растворы двух неионогенных СПАВ: полиэтиленоксида и оксанола, характеристики которых представлены в таблице 1 [15, 16].

Выбор последних был обусловлен их наличием в СВ производств органического синтеза. Концентрация растворов изменялась в пределах от 0,5 до 50 мг/дм³ в соответствии с условиями функционирования действующих очистных сооружений. Влияние низкочастотного ультразвука (22 кГц) на деструкцию СПАВ изучали в статических условиях на установке УЗДН-А (Бийск, Россия), для чего пробы исследуемых растворов объёмом 100 см³ подвергали ультразвуковой обработке (УЗО), варьируя как интенсивность, так

Характеристика объектов исследования / Characterization of research objects **Таблица 1 / Table 1**

Название Title	Формула Formula	Молекулярная масса Molecular weight	ПДК, мг/дм ³ Maximum permissible concentration, mg/dm ³	Класс опасности Hazard class
Полиэтиленоксид Polyethylene oxide	$H-[O-CH_2-CH_2-]_n-OH$	$1,3 \cdot 10^6$	10	4
Оксанол Oxanol	$C_n H_{2n+1} O(C_2 H_4 O)_m H$	$5 \cdot 10^3$	0,1	3

и продолжительность воздействия. Оценку эффективности ультразвукового воздействия (УЗВ) осуществляли с использованием вискозиметрического и фотокolorиметрического методов с последующим сопоставлением экспериментальных данных.

Измерение вязкости растворов СПАВ проводили при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ согласно [17] с использованием вискозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0,73 мм. Для получения достоверных результатов определение времени истечения растворов полиэтиленоксида, оксанола и растворителя осуществляли не менее 5–6 раз.

Изменение концентрации растворов СПАВ при УЗВ определяли фотометрическим методом с использованием фосфорновольфрамной кислоты согласно ПНД Ф 14.1:2.247–07. Оптическую плотность измеряли на фотокolorиметре (КФК-2-УХЛ 4.2 ООО «НТФ Вольта»). Погрешность определения не превышала 5%. Эффективность разложения СПАВ при УЗО определяли по формуле:

$$\Theta = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100,$$

где C_n, C_k – концентрация СПАВ до и после УЗО, мг/дм³.

Результаты и обсуждение

Выбор метода вискозиметрии, учитывая взаимосвязь вязкости и молекулярной массы водорастворимых полимеров [18], был обусловлен простотой аппаратного оформления и экспрессностью при минимальных затратах, что позволяет его использовать в производственных условиях для предварительной оценки степени разложения СПАВ различной природы при предобработке промышленных стоков (табл. 2, рис. 1).

Результаты, приведённые в таблице 2, свидетельствуют, что на деструкцию СПАВ влияет как интенсивность, так и продолжительность УЗО. Более значительное влияние на

Таблица 2 / Table 2

Усреднённая эффективность (%) разложения неионогенных СПАВ при УЗО
The average efficiency (%) of the nonionic surfactants decomposition during ultrasonic treatment

СПАВ Synthetic surfactants	Интенсивность, Вт/см ² Intensity, W/cm ²	Продолжительность обработки, мин Processing time, min		
		0,5	1	5
		эффективность, % / efficiency, %		
Полиэтиленоксид Polyethylene oxide	2	3,5	7	16,5
	6	43,4	51,4	55,9
	10	51,9	56,0	59,9
Оксанол Oxanol	2	6,7	19,8	26,2
	6	49,4	53,9	57,8
	10	59,2	61,6	67,0

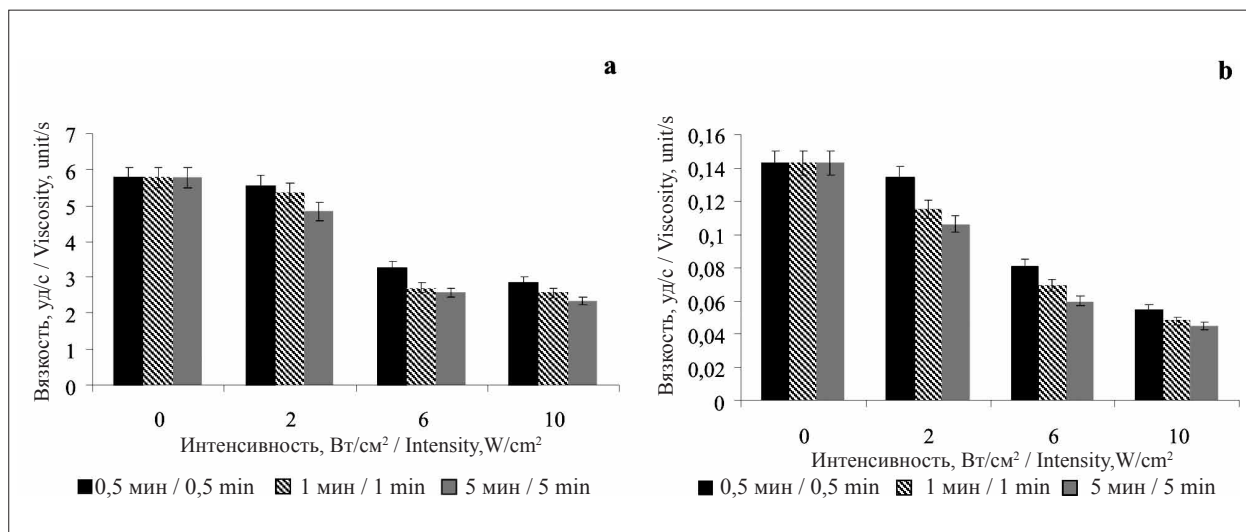


Рис. 1. Влияние УЗО на вязкость: а – раствора полиэтиленоксида; б – раствора оксанола
Fig. 1. The effect of ultrasonic treatment on the viscosity of: а – a polyethylene oxide solution; б – an oxanol solution

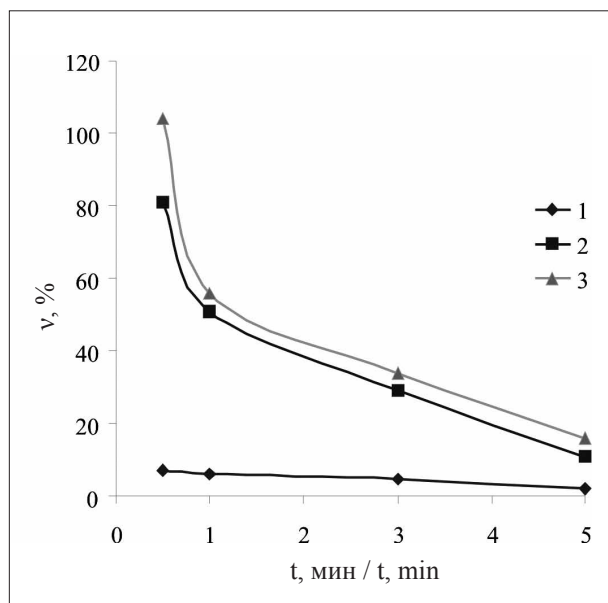


Рис. 2. Скорость деструкции полиэтиленоксида: 1) $I = 2 \text{ Вт/см}^2$; 2) $I = 6 \text{ Вт/см}^2$; 3) $I = 10 \text{ Вт/см}^2$
Fig. 2. The destruction rate of polyethylene oxide: 1) $I = 2 \text{ W/cm}^2$; 2) $I = 6 \text{ W/cm}^2$; 3) $I = 10 \text{ W/cm}^2$

их разложение оказывает интенсивность УЗО (40–50%). Увеличение продолжительности обработки при постоянной интенсивности УЗО вызывает значительно меньшую деструкцию полимеров (8–20%). На разложение неионогенных СПАВ оказывает также влияние их молекулярная масса. Во всех экспериментах степень деструкции низкомолекулярного оксанола была выше высокомолекулярного полиэтиленоксида.

Максимальные величины степени разложения исследованных высокомолекулярных

соединений (ВМС) были достигнуты при интенсивности и продолжительности УЗО – 10 Вт/см^2 и 5 мин соответственно. Однако с позиции экономической целесообразности более перспективен режим УЗО: 6 Вт/см^2 и 1 мин, также обеспечивающий высокую степень деструкции как полиэтиленоксида, так и оксанола, что наглядно демонстрируют данные по скорости их разложения (процент/мин). Скорость разложения определяли как частное от деления рассчитанной эффективности на продолжительность УЗО модельного раствора при постоянной интенсивности низкочастотного ультразвука (рис. 2).

Возможность проявления поверхностно-активных свойств у продуктов распада исследуемых неионогенных СПАВ при их дезинтеграции обусловила проведение фотоколориметрических исследований растворов полиэтиленоксида в концентрациях 5–50 мг/дм³ (табл. 3) с обязательным контролем изменения содержания СПАВ, определяемого стандартным методом, согласно ПНД Ф 14.1:2.247-07.

Результаты фотоколориметрических измерений также подтверждают превалирующее влияние интенсивности низкочастотного ультразвука на деструкцию неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ). При этом можно отметить тенденцию роста степени деструкции полиэтиленоксида при повышении концентрации раствора ВМС. Это не противоречит ранее полученным данным. При работе с полиакриламидом и поливинилпирролидоном авторы показали, что эффективность деструктирующего дей-

Таблица 3 / Table 3

Усреднённая эффективность (%) деструкции полиэтиленоксида по фотоколориметрическим данным
 The average efficiency (%) of the polyethylene oxide destruction by photocolometric data

Начальная концентрация СПАВ, мг/дм ³ Initial concentration of surfactants, mg/dm ³	Интенсивность УЗО, Вт/см ² Ultrasonic sound intensity, W/cm ²	Продолжительность УЗО, мин Duration of ultrasonic treatment, min		
		0,5	1	3
		эффективность, % / efficiency, %		
5	2	12,7	14,0	15,7
	6	14,5	16,9	19,9
	10	22,1	25,6	29,3
10	2	14,4	17,7	18,74
	6	20,3	22,5	24,1
	10	24,9	27,4	32,0
30	2	14,7	18,2	29,1
	6	21,7	24,9	29,4
	10	25,4	29,9	36,0
50	2	15,0	18,6	19,3
	6	23,1	27,3	34,8
	10	26,0	32,5	40,0

ствия ультразвука зависит от концентрации растворов ВМС, что связано с действием механических напряжений при деформации макромолекул потоком растворителя и явлением кавитации [19]. Принято считать, что в очень разбавленных растворах молекула при УЗО колеблется вместе с растворителем, тогда как при высоких концентрациях растворитель достаточно прочно связан с сеткой геля и неспособен к самостоятельным колебаниям, и только в промежуточной области имеет место относительное движение между жидкостью и молекулами полимера, приводящее к их разрушению. Причём деструкционные процессы для большого ряда различных по природе водорастворимых (со)полимеров связаны с разрывом скелетных С–С связей макромолекул. Анализ спектров электронного парамагнитного резонанса продуктов распада полиэтиленоксида показали, что при низких температурах свободный радикал возникает на атоме углерода, но не на атоме кислорода, свидетельствуя, что механокрекинг протекает по углерод–углеродным связям, а не по углерод–кислородным [20].

Сопоставление данных вискозиметрических (рис. 3, кривые 1, 2) и фотоколориметрических (рис. 3, кривая 3) измерений при максимальной продолжительности УЗО (10 мин) подтвердило предположение, что про-

дукты распада высокомолекулярных НП АВ могут обладать поверхностно-активными свойствами, учитывая заметные различия в величинах эффективности их разложения, определяемых вискозиметрическим и фотоколориметрическим методами.

Следует отметить аналогичность характера зависимостей, полученных двумя методами. Это предполагает возможность использования метода вискозиметрии в практике при определении оптимального режима УЗО производственных стоков, содержащих НП АВ.

Заключение

Таким образом, проведённые исследования свидетельствуют о возможности применения низкочастотного ультразвука для предварительной обработки СВ, содержащих СП АВ, перед их поступлением на узел биологической очистки, обеспечивая требуемое качество очищенных стоков. Полученные результаты показывают, что экономически и технологически оправданным режимом предварительной УЗО промышленных стоков является режим: интенсивность – 6 Вт/см², продолжительность – 1 мин, обеспечивающий достаточно высокую эффективность разложения СП АВ. Увеличение интенсивности УЗО желательнее при содержании СП АВ в СВ выше 50 мг/дм³.

References

1. Liwarska-Bizukojc E., Scheumann R., Drews A., Bracklow U., Kraume M. Effect of anionic and nonionic surfactants on the kinetics of the aerobic heterotrophic biodegradation of organic matter in industrial wastewater // *Water Research*. 2008. V. 42. No. 4–5. P. 923–930. doi: 10.1016/j.watres.2007.09.008
2. Zhmur N.S. Process control and control of the result of wastewater treatment at facilities with aeration tanks. Moskva: Luch, 1997. 169 p. (in Russian).
3. Domracheva L.I., Simakova V.S. Reactions of pro- and eukaryotic microorganisms to the action of synthetic surfactants (review) // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 1. P. 5–17 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2018-1-005-017
4. Vlachy N., Touraud D., Heilmann J., Kunz W. Determining the cytotoxicity of cationic surfactant mixtures on HeLa cells // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2009. V. 70. No. 2. P. 278–280. doi: 10.1016/j.colsurfb.2008.12.038
5. Schreiberová O., Hedbávná P., Čejková A., Jirku V., Masák J. Effects of surfactants on the biofilm of *Rhodococcus*

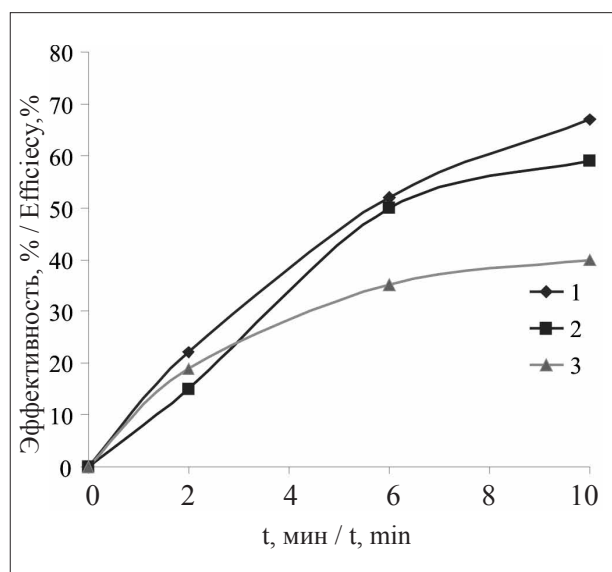


Рис. 3. Эффективность деструкции НП АВ после УЗО, концентрацию которых определяли вискозиметрически (1, 2) и фотоколориметрически (3): 1) оксанол; 2) ПЭО; 3) НП АВ
Fig. 3. Efficiency of the nonionic surfactants destruction after ultrasonic treatment, the concentration of which was determined viscosimetrically (1, 2) and photocolorimetrically (3): 1) oxanol; 2) polyethylene oxide; 3) nonionic surfactants

erythropolis, a potent degrader of aromatic pollutants // *New Biotechnology*. 2012. V. 30. No. 1. P. 62–68. doi: 10.1016/j.nbt.2012.04.005

6. Soroka S.A. Influence of acoustic vibrations on biological objects // *Vibratsiya v tekhnike i tekhnologiyakh*. 2005. No. 1. P. 39–41 (in Russian).

7. Shilyaev A.S. Ultrasound in science, engineering and technology. Gomel: Institute of Radiology, 2007. 412 p. (in Russian).

8. Yang B., Zuo J., Liu F., Yu X., Tang X., Gan L., Jiang H. Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014. V. 21. No. 4. P. 1310–1317. doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.01.008

9. Gao A., Wan J., Wu C., Gao H. Treatment pharmaceutical wastewater using fenton oxidation, ultraviolet, and ultrasound processes // *Fresenius Environmental Bulletin*. 2013. V. 22. No. 2. P. 449–454.

10. Akopyan B.V., Ershov Yu.A. Fundamentals of the interaction of ultrasound with biological objects // *Ultrasound in medicine, veterinary medicine and experimental biology: textbook*. Moskva: MSTU named after N.E. Bauman, 2005. 224 p. (in Russian).

11. Sangave P.C., Gogate P.R., Pandit A.B. Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater // *Chemosphere*. 2007. V. 68. No. 1. P. 42–50. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.052

12. Matouq M.A.-D., Al-Anber Z.A. The application of high frequency ultrasound waves to remove ammonia from simulated industrial wastewater // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007. V. 14. No. 3. P. 393–397. doi: 10.1016/j.ultsonch.2006.09.003

13. Sangave P.C., Pandit A.B. Ultrasound pretreatment for enhanced biodegradability of the distillery wastewater // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004. V. 11. No. 3–4. P. 197–203. doi: 10.1016/j.ultsonch.2004.01.026

14. Getalov A.A. Method for ultrasonic cavitation treatment of liquid media and objects located in the environment // Patent RU 2455086 C1. Application: 2011117049/05, 03.05.2011. Date of publication: 10.07.2012. Bul. 19 (in Russian).

15. Lukinykh N.A. Treatment of waste water containing synthetic surfactants. Moskva: Stroyizdat, 1972. 94 p. (in Russian).

16. Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 No. 552 “On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies” (as amended on October 12, 2018) [Internet resource] <http://docs.cntd.ru/document/420389120> (Accessed: 16.08.2020) (in Russian).

17. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. Moskva: Binom. Laboratoriya znaniy, 2007. 528 p. (in Russian).

18. Grassi N., Scott J. Destruction and stabilization of polymers. Moskva: Mir, 1988. 240 p. (in Russian).

19. Sister V.G., Kirshankova E.V. Ultrasonic techniques in removing surfactants from effluents by electrocoagulation // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2005. No. 10. P. 38–39. doi: 10.1007/s10556-006-0017-1

20. Zakirov R.K., Sirotkin A.S., Akhmadullina F.Yu. Ultrasonic pretreatment of chemical production wastewater // *Khimicheskaya promyshlennost segodnya*. 2011. No. 3. P. 32–37 (in Russian).