DOI: 10.17277/voprosy.2021.04.pp.048-055

# ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, О. С. Филимонова, А. А. Орлов, М. И. Михайлин

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, Россия

Рецензент д-р техн. наук, профессор О. А. Абоносимов

**Ключевые слова:** анионные поверхностно-активные вещества; мембраны; рециркуляция; ультрафильтрация.

Аннотация: Проведено исследование процесса ультрафильтрационного разделения раствора, содержащего анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ), на мембранах разных типов: ацетатцеллюлозных и полисульфонамидных. Установлено, что на ультрафильтрационное разделение таких растворов значительное влияние оказывает материал активного слоя композиционной мембраны. Высокие значение коэффициента задержания при ультрафильтрационном разделении растворов, содержащих АПАВ, получено в разбавленных растворах.

### Введение

Повышенное потребление воды, как для промышленных, так и бытовых целей, привело к нехватке качественных ресурсов поверхностных и подземных вод и увеличению затрат на очистку питьевой воды и сточных вод. Вследствие этого для любого органа рационального управления водными ресурсами было бы благоразумно обеспечивать чистейшие источники воды для непосредственного потребления и поощрять повторное использование обработанной воды для промышленных целей [1, 2].

Экологические риски, связанные с производством моющих средств, их использованием и утилизацией, вызывают серьезную озабоченность из-за их относительной токсичности основных ингредиентов — поверхно-

Хорохорина Ирина Владимировна — доктор технических наук, доцент кафедры «Природопользование и защита окружающей среды», e-mail: kotelnikovirina@yandex.ru; Лазарев Сергей Иванович — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика»; Филимонова Ольга Сергеевна — ассистент кафедры «Природопользование и защита окружающей среды»; Орлов Александр Андреевич — магистрант; Михайлин Максим Игоревич — аспирант кафедры «Механика и инженерная графика», ТамбГТУ, г. Тамбов, Россия.

стно-активных веществ (**ПАВ**) для водных организмов. При экологической оценке ПАВ (помимо их внутренней токсичности) необходимо учитывать фактор потенциального синергетического воздействия (среди прочего) на миграцию, дисперсию, биодоступность химического вещества с низкой токсичностью соединения в составе. Большинство ПАВ подвержены биоразложению и другим реактивным распадам, что может привести к образованию метаболитов со значительно различными химическими свойствами. Однако, согласно литературным данным [3], влияние ПАВ на окружающую среду (**ОС**) неоднозначно. С одной стороны, они могут вызвать ее серьезное загрязнение с повышенной токсичностью для живых организмов; с другой – способствовать удалению неорганических и органических загрязнителей из ОС.

Из-за разнообразия ПАВ и их физико-химических свойств сложно разработать единый и эффективный метод очистки сточных вод от моющих средств. Среди методов, которые изучались в этой области исследований [4-10], можно выделить биодеградацию, коагуляцию, вспенивание, окисление, адсорбцию, ионный обмен и мембранные процессы.

Многочисленные отчеты указывают на то, что процесс ультрафильтрации становится одним из ведущих способов получения чистой воды и концентрированных продуктов из промывных вод, используемых при серийном производстве ПАВ и моющих средств, а также в качестве стадии доочистки перед сбросом сточных вод [11, 12].

Сброс очищенных сточных вод моющих средств с помощью мембранных процессов низкого давления в ОС не всегда возможен, и необходимо применять дополнительный процесс очистки. Поэтому процессы ультрафильтрации представляются очень эффективным решением данной проблемы рециркуляции и оборотного водоснабжения.

Цель работы – исследование эффективности извлечения анионных ПАВ (**АПАВ**), принадлежащих к семейству лаурилсульфатов, из водных растворов с помощью ультрафильтрационного метода.

## Материалы и методы

*Исследуемые растворы*. Модельные растворы приготовлены на дистиллированной воде с концентрацией лаурилсульфата натрия 15...300 мг/л. Эксперименты проводились при 25 °C.

Лаурилсульфат натрия используется в гальванической промышленности для промывки и обезжиривания деталей перед основным процессом гальванизации, в текстильной — в качестве смачивающих, диспергирующих и чистящих средств, в нефтеперерабатывающей — как присадки. Они также являются важными эмульгаторами в промышленных процессах, при полимеризации и составлении средств защиты растений. Более 80 % АПАВ используется в моющих и чистящих средствах для стирки, а также практически во всех типах товаров для дома.

Концентрацию АПАВ в исходном растворе и пермеате определяли фотометрическим методом. Оптическую плотность измеряли при длине волны 650 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 30 мм.

Процесс ультрафильтрации. В исследовании использовались ультрафильтрационные мембраны производства ЗАО НТЦ «Владипор» (г. Владимир): УАМ-50, УАМ-100 — ацетатцеллюлозные, УПМ-50, УПМ-100 — полисульфонамидные. Характеристики исследуемых мембран представлены в табл. 1.

Процесс ультрафильтрации проводился на лабораторной установке, представленной в работе [13], основной частью которой являлась УФ-ячейка (рис. 1). Эффективная площадь поверхности мембраны составляла  $78,5\,\,\mathrm{mm}^2$ . Перед первым циклом УФ-мембраны обрабатывали дистиллированной водой при  $0,15\,\,\mathrm{M\Pi a}$  до достижения постоянных значений по удельному выходному потоку.

Чтобы поддерживать стабильную концентрацию веществ в исходном растворе, пермеат рециркулировали в ультрафильтрационную ячейку. Эксперименты по ультрафильтрации проводили при следующих трансмембранных давлениях: 0,10; 0,15 и 0,20 МПа.

Таблица 1 Рабочие характеристики мембран

Показатель	Марка мембраны			
	УАМ-50	УАМ-100	УПМ-50	УПМ-100
Коэффициент задержания, %	97		95	
Трансмембранное давление, МПа	0,15		0,10	
Минимальный удельный выходной поток по воде,				
$\mathrm{M}^3/(\mathrm{M}^2\cdot\mathrm{c})$	$3,33\cdot10^{-6}$	$1,66\cdot10^{-6}$	$2,00\cdot10^{-5}$	$2,33\cdot10^{-4}$
Средний диаметр пор, мкм	0,015	0,030	0,030	0,100
Материал подложки	Нетканый нейлон		Нетканый лавсан	

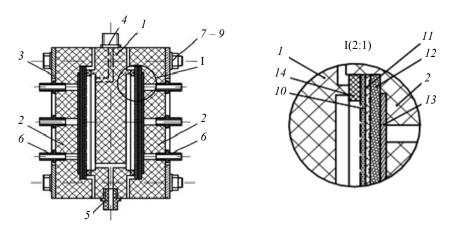


Рис. 1. Ультрафильтрационная разделительная ячейка:

1 — средняя часть ячейки; 2 — фланцы; 3 — пластина жесткости; 4 — патрубок вывода; 5 — патрубок подвода разделяемого раствора; 6 — штуцеры; 7 — 9 — болты с гайками и шайбами; 10 — мембраны; 11 — ватман; 12 — пористая металлическая пластина; 13 — сетка из нержавеющей стали; 14 — паронитовые прокладки

#### Результаты и их обсуждение

Зависимости коэффициента задержания и удельного выходного потока от концентрации ПАВ в разделяемом растворе в процессе ультрафильтрации представлены на рис. 2. Самое высокое разделение растворов, содержащих АПАВ, отмечено при очень низкой концентрации ПАВ в исходном растворе.

При увеличении концентрации эффективность задержания снижается. Наибольший коэффициент задержания был достигнут у полисульфонамидных мембран и составил 67-89% и 73-92% для композиционных мембран видаУПМ-50 и УПМ-100 соответственно.

Следует отметить, что увеличение концентрации АПАВ привело к ухудшению проницаемости мембран. Результаты, полученные для модельных растворов, показали, что мембраны ацетатцеллюлозные и полисульфонамидные характеризовались очень хорошей эксплуатационной стабильностью. Наибольшее снижение удельного выходного потока пермеата продемонстрировали полисульфонамидные мембраны, характеристики которых имели более гидрофобные свойства и более губчатую структуру полимера, чем мембраны из ацетатцеллюлозы.

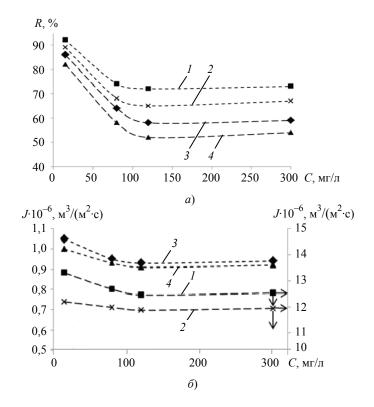


Рис. 2. Графики зависимости коэффициента задержания (a) и удельного выходного потока (б) от концентрации ПАВ в процессе ультрафильтрации (трансмембранное давление  $-0.15~\mathrm{MIa}$ ):  $1-\mathrm{УПМ}\text{-}100;\ 2-\mathrm{УПM}\text{-}50;\ 3-\mathrm{YAM}\text{-}100;\ 4-\mathrm{YAM}\text{-}50$ 

Проницаемые и задерживающие свойства мембраны во время ультрафильтрации можно объяснить несколькими явлениями: концентрационной поляризацией, загрязнением мембраны и химическим взаимодействием между ПАВ и активным слоем мембраны.

При низкой концентрации (намного ниже критической концентрации мицеллообразования (**ККМ**)) высокое значение коэффициента задержания для ПАВ может быть связано с адсорбцией мономера на поверхности мембраны и в порах. Согласно [14], мономерная конкуренция за гидрофобные пятна на мембране невелика, и, вероятно, мономеры «лежат» горизонтально вдоль поверхности.

При более высокой концентрации, возможно, образуется плотно упакованный слой ПАВ на поверхности мембраны и внутри пор, что приводит к снижению потока пермеата. В литературе [15] отмечено, что при концентрации ПАВ ниже ККМ блокирование пор мембраны также может быть вызвано премицеллами, образованными в слое концентрационной поляризации.

При концентрации, близкой к значению ККМ, в результате образования мицелл разделение несколько увеличивалось и одновременно отмечалось улучшение транспортных свойств. Поскольку поверхность мицелл гидрофильна, она лучше взаимодействует с растворителем, чем с активным слоем УФ-мембран. В то же время электростатическое отталкивание между отрицательно заряженными мицеллами приводит к менее компактному поляризационному слою и тем самым облегчает перенос растворителя [15].

#### Выводы

Экспериментальные исследования показали, что на ультрафильтрацию поверхностно-активного вещества существенное влияние оказывает вид материала композиционной мембраны и особенно активного слоя. Повышенные характеристики по коэффициенту задержания достигнуты при использовании мембран полисульфонамидного вида.

Высокие значения коэффициента задержания при разделении растворов, содержащих анионные поверхностно-активные вещества, получены при низких концентрациях. Из вышесказанного следует, что в технологические линии очистки промышленных сточных вод ультрафильтрационные модули необходимо устанавливать на стадии доочистки, когда концентрации АПАВ в обработанной воде ниже 10 мг/л.

#### Список литературы

- 1. Дудоров, В. Е. Методы очистки сточных вод, виды очистных сооружений и инновации в области очистки сточных вод / В. Е. Дудоров, Д. Н. Хисматулина, Э. Р. Исхакова // Наука среди нас. -2019. -N 4 (20). -C. 43-48.
- 2. Медведева, В. С. Исследование вариантов схем оборотного водоснабжения и очистки сточных вод и предприятий со щелочными стоками / В. С. Медведева // Геология, поиски и разведка полезных ископаемых и методы геологических исследований: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Геонауки 2020», 21—25 мая 2020 г., Иркутск. Иркутск, 2020. С. 87—91.

- 3. Cserhati, T. Biological Activity and Environmental Impact of Anionic Surfactants / T. Cserhati, E. Forgacs, G. Oros // Environment International. 2002. Vol. 28, Issue 5. P. 337 348. doi: 10.1016/S0160-4120(02)00032-6
- 4. Бурлаченко, А. С. Изучение процессов биодеструкции поверхностно-активных веществ / А. С. Бурлаченко, О. В. Салищева, В. Ф. Долганюк // Пищевые инновации и биотехнологии : материалы VIII Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 25-27 мая 2020 г., Кемерово. Кемерово,  $2020.-C.\ 220-221.$
- 5. Разинков, П. С. Очистка сточных вод физико-химическим методом / П. С. Разинков // Проблемы техносферной безопасности : материалы Междунар. науч.-практ. студенческой конф., 10 октября 2019 г., Воронеж. Воронеж, 2019. С. 154-161.
- 6. Доржготов, А. Изучение возможности очистки сточных вод ковровой фабрики методом коагуляции / А. Доржготов, И. Сухбаатар // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: материалы XIV Междунар. научляракт. конф., 05-08 сентября 2018 г., Улан-Удэ. Улан-Удэ, 2018. С. 85-91.
- 7. Переспелова, М. А. Перспективы очистки сточных вод от ПАВ окислением пероксида водорода с использованием модифицированных сорбентов / М. А. Переспелова // Наукоемкие проекты и технологии в машино- и приборостроении, медицине : материалы Всерос. молодежной науч. конф., 03 05 декабря 2018 г., Саратов. Саратов, 2018. С. 262 269.
- 8. Вилкова, Н. Г. Очистка сточных вод от веществ различной химической природы методом адсорбционного концентрирования / Н. Г. Вилкова, С. И. Мишина // Региональная архитектура и строительство. − 2019. − № 2 (39). − С. 163 173.
- 9. Хорохорина, И. В. Экспериментальное исследование ультрафильтрационной очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества / И. В. Хорохорина, М. И. Михайлин, С. И. Лазарев // Инженерные технологии для устойчивого развития и интеграции науки, производства и образования: материалы Междунар. науч.-практ. конф. им. В. И. Вернадского, 29 31 мая 2019 г., Тамбов. Тамбов, 2019. Т. 3. С. 132 135.
- 10. Славинская, Г. В. Влияние реакции среды на эффективность сорбционной очистки воды от природных и синтетических ПАВ анионитами / Г. В. Славинская, О. В. Куренкова // Науч. журн. строительства и архитектуры. − 2017. − № 2 (46). − С. 52-65.
- 11. Кинетические характеристики процесса очистки сточных вод от анионных поверхностно-активных веществ с использованием электроультрафильтрационного метода / И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, С. В. Ковалев [и др.] // Вестн. технол. ун-та. -2018. Т. 21, № 10. С. 135 139.
- 12. Исследование качества воды в процессе ее очистки с использованием ультрафильтрации методом дифференциально-сканирующей калориметрии / И. А. Саранов, С. И. Нифталиев, В. В. Торопцев, И. А. Кузнецов // Вестн. Воронежского гос. ун-та инженерных технологий. -2021. Т. 83, № 1 (87). С. 323 329. doi: 10.20914/2310-1202-2021-1-323-329
- 13. Исследование кинетических и структурных характеристик слабоионизированных ультрафильтрационных мембран при разделении растворов, содержащих поверхностно-активные вещества / И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, Ю. М. Головин [и др.] // Вестн. технол. ун-та. -2019. Т. 22, № 4. С. 95 98.
- 14. Jönsson, A.-S. The Influence of Nonionic and Ionic Surfactants on Hydrophobic and Hydrophilic Ultrafiltration Membranes / A.-S. Jönsson, B. Jönsson // Journal of Membrane Science. 1991. Vol. 56, Issue 1. P. 49 76. doi: 10.1016/0376-7388(91)85015-W

15. Ultrafiltration Behavior of a New Type of Non-Ionic Surfactant Around the CMC / K. Mizoguchi, K. Fukui, H. Yanagishita [et al.] // Journal of Membrane Science. — 2002. — Vol. 208, Issue 1-2. — P. 285 — 288. doi: 10.1016/S0376-7388(02)00304-6

#### References

- 1. Dudorov V.Ye., Khismatulina D.N., Iskhakova E.R. [Methods of waste water treatment, types of treatment facilities and innovations in the field of waste water treatment], *Nauka sredi nas* [Science among us], 2019, no. 4 (20), pp. 43-48. (In Russ., abstract in Eng.)
- 2. Medvedeva V.S. *Geologiya, poiski i razvedka poleznykh iskopayemykh i metody geologicheskikh issledovaniy* [Geology, prospecting and exploration of minerals and methods of geological research], Proceedings of the International Scientific and Technical Conference "Geosciences 2020", 21 25 May, 2020, Irkutsk, 2020, pp. 87-91. (In Russ.)
- 3. Cserhati T., Forgacs E., Oros G. Biological Activity and Environmental Impact of Anionic Surfactants, *Environment International*, 2002, vol. 28, issue 5, pp. 337-348, doi: 10.1016/S0160-4120(02)00032-6
- 4. Burlachenko A.S., Salishcheva O.V., Dolganyuk V.F. *Pishchevyye innovatsii i biotekhnologii* [Food innovations and biotechnologies], Proceedings of the VIII International scientific conference of students, graduate students and young scientists, 25 27 May, 2020, Kemerovo, 2020, pp. 220-221. (In Russ.)
- 5. Razinkov P.S. *Problemy tekhnosfernoy bezopasnosti* [Problems of technosphere safety], Proceedings of the International Scientific and Practical Student Conference, 10 October, 2019, Voronezh, 2019, pp. 154-161. (In Russ.)
- 6. Dorzhgotov A., Sukhbaatar I. *Kozha i mekh v XXI veke: tekhnologiya, kachestvo, ekologiya, obrazovaniye* [Leather and fur in the XXI century: technology, quality, ecology, education], Proceedings of the XIV International Scientific and Practical Conference, 05 08 September, 2018, Ulan-Ude, 2018, pp. 85-91. (In Russ.)
- 7. Perespelova M.A. *Naukoyemkiye proyekty i tekhnologii v mashino-i priborostroyenii, meditsine* [Science-intensive projects and technologies in mechanical engineering and instrument making, medicine], Proceedings of the All-Russian youth scientific conference, 03 05 December, 2018, Saratov, 2018, pp. 262-269. (In Russ.)
- 8. Vilkova N.G., Mishina S.I. [Purification of waste water from substances of various chemical nature by the method of adsorption concentration], *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo* [Regional architecture and construction], 2019, no. 2 (39), pp. 163-173. (In Russ.)
- 9. Khorokhorina I.V., Mikhaylin M.I., Lazarev S.I. *Inzhenernyye tekhnologii dlya ustoychivogo razvitiya i integratsii nauki, proizvodstva i obrazovaniya* [Engineering technologies for sustainable development and integration of science, production and education], Proceedings of the International Scientific and Practical Conference V. I. Vernadsky, 29 31 May, 2019, Tambov, 2019, vol. 3, pp. 132-135. (In Russ.)
- 10. Slavinskaya G.V., Kurenkova O.V. [Influence of the reaction of the environment on the efficiency of sorption water purification from natural and synthetic surfactants with anionites], *Nauchnyy zhurnal stroitel'stva i arkhitektury* [Scientific journal of construction and architecture], 2017, no. 2 (46), pp. 52-65. (In Russ., abstract in Eng.)
- 11. Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Kovalev S.V. [et al.] [Kinetic characteristics of the wastewater treatment process from anionic surfactants using the electro-ultrafiltration method], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2018, vol. 21, no. 10, pp. 135-139. (In Russ., abstract in Eng.)

- 12. Saranov I.A., Niftaliyev S.I., Toroptsev V.V., Kuznetsov I.A. [Investigation of water quality in the process of its purification using ultrafiltration by the method of differential scanning calorimetry], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2021, vol. 83, no. 1 (87), pp. 323-329, doi: 10.20914/2310-1202-2021-1-323-329 (In Russ., abstract in Eng.)
- 13. Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Kovalev S.V., Kuznetsov M.A. [Study of the kinetic and structural characteristics of weakly ionized ultrafiltration membranes in the separation of solutions containing surfactants], *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2019, vol. 22, no. 4, pp. 95-98. (In Russ., abstract in Eng.)
- 14. Jönsson A.-S., Jönsson B. The Influence of Nonionic and Ionic Surfactants on Hydrophobic and Hydrophilic Ultrafiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, 1991, vol. 56, issue 1, pp. 49-76, doi: 10.1016/0376-7388(91)85015-W
- 15. Mizoguchi K., Fukui K., Yanagishita H., Nakane T., Nakata T. Ultrafiltration Behavior of a New Type of Non-Ionic Surfactant Around the CMC, *Journal of Membrane Science*, 2002, vol. 208, issue 1-2, pp. 285-288, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00304-6

# Features of Ultrafiltration Purification of Waste Water from Sodium Lauryl Sulphate

I. V. Khorokhorina, S. I. Lazarev, O. S. Filimonova, A. A. Orlov, M. I. Mikhailin

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

**Keywords:** anionic surfactants; membranes; recirculation; ultrafiltration.

**Abstract:** A study of the process of ultrafiltration separation of a solution containing an anionic surfactant on membranes of different types: cellulose acetate and polysulfonamide was carried out. It was found that the material of the active layer of the composite membrane has a significant effect on the ultrafiltration separation of such solutions. High values of the retention coefficient during ultrafiltration separation of solutions containing anionic surfactants were obtained in dilute solutions.

© И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, О. С. Филимонова, А. А. Орлов, М. И. Михайлин, 2021