

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ И МЕТОДЫ ИХ ДЕЗАКТИВАЦИИ

**В. Ю. Третиник, В. А. Яременко –**

Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, г. Киев

Розглянуто особливості складу синтетичних миючих засобів (СМЗ), а також методи їх дезактивації (утилізації). Запропоновано композиції та методи утилізації промислових відходів і стічних вод переробки СМЗ для одержання органо-мінеральних добрив на основі природної органічної сировини України – торфу або бурого вугілля. Впровадження запропонованих комплексних органо-мінеральних добрив у практику сільськогосподарського виробництва дасть можливість знизити дефіцит органічних і мінеральних добрив та підняти рівень екологічного захисту довкілля.

Peculiarities of composition of synthetic surfactants and their utilization methods were considered. Compositions were proposed as well as methods of utilization of industrial wastes and sewage water of synthetic surfactants treatment for obtaining of organomineral fertilizers based on natural organic raw materials of Ukraine – peat or brown charcoal. Introduction of complex organomineral fertilizers proposed into agriculture will permit to reduce lack of organic and mineral fertilizers and to increase level of ecological protection of environment.

Согласно информационным источникам в Украине накоплено около 26–27,0 млрд т различного рода отходов, а на одного жителя приходится почти 500 т. Поэтому проблема промышленных отходов, особенно синтетических веществ, их дезактивация и утилизация заслуживает пристального внимания и комплексного решения [1, 2, 8]. Очевидно, что для принятия соответствующих решений при этом необходим региональный технико-эколого-экономический анализ проблемы с использованием предложенных физико-химических методов дезактивации и утилизации промышленных отходов.

Необходимо также отметить, что одним из распространенных загрязнителей окружающей среды является продукция химической промышленности, особенно при получении и использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ) и синтетических моющих средств (СМС).

Известно, что синтетические моющие средства представляют собой сложные композиции, которые составляются с учетом условий их применения, физико-химических свойств слагающих компонентов, ассортимента сырья и в первую очередь химической природы загрязнителя и методов его дезактивации. Несмотря на ряд экологических и технологических факторов, которые необходимо учитывать при выборе состава рецептуры СМС, решающим критерием является их назначение и условия применения. Так, при обработке, дезактивации (например, стирке) различных изделий необходимо учитывать тип и структуру материала (ткань, минеральное сырье), степень и характер загрязненности, его природу, темпе-

ратуру и жесткость дисперсионной среды (воды), продолжительность применения СМС, а также конструкцию и характер использования механических устройств (стиральных машин). Такими особенностями и определяется в основном различие в составах используемых СМС в странах Европы, США и Японии [3–6]. Например, в США в большинстве случаев вода менее жесткая, чем в европейских странах, и в составе стиральных порошков там, как правило, не содержится (или содержится в меньших дозах) отбеливателей. В Японии стирка осуществляется в основном в холодной воде, поэтому в состав СМС вводят специальные добавки. В России на предприятиях бытового обслуживания используют усредненный вариант моющих СМС, которые могут включать до 25 % сульфанола, 40 % пентанатрий-фосфата, 3 % силиката натрия, 3 % антиресорбента, 2,0 % алкалиамидов, 0,2 % оптического отбеливателя и 14 % сульфата натрия.

С учетом механизма моющего действия СМС компонентный состав последних зависит также от pH среды и площади поверхности, которая покрывается адсорбционным слоем ПАВ. Так, при значениях pH = 3,0–4,0 наблюдается максимум моющего действия (МД) большинства ПАВ, кроме алкилкарбоксилатов, для которых МД весьма незначительно; при pH = 6,0–7,0 моющее действие заметно уменьшается, а при pH = 8,0–10,0 оно повышается, но затем резко падает. Моющее действие ПАВ в значительной мере зависит также от содержания в них реакционноспособных функциональных групп. Так, ПАВ, содержащие карбоксильные группы, характеризуются способностью прочно удерживать

загрязнители и поддерживать стабильность пены. К преимуществам ПАВ, включающих сульфогруппы, относятся устойчивость в жесткой воде и высокая смачивающая способность в водных средах. При этом надо учитывать, что моющее действие ПАВ зависит также от длины углеводородного радикала, степени его разветвленности, наличия в цепи двойных связей и ароматических колец. Чем длиннее цепь, тем лучше моющая способность ПАВ, устойчивость пены, активность при повышенных температурах.

Все поверхностно-активные вещества, применяемые для получения СМС, и сами СМС относятся к малотоксичным соединениям. Большую часть применяемых СМС получают на основе анионоактивных ПАВ, для производства которых используют серу, ее оксиды, серную кислоту, алкилбензолы, алканолы и их оксиэтильные производные, гидроксиды щелочных металлов и другие вещества. После использования ПАВ и СМС в производстве и быту они могут попадать в окружающую среду, накапливаться в водоемах и почве, оказывая влияние на флору и фауну, вызывать в ряде случаев различные рецидивы болезни [6, 7]. Во многих странах установлены ПДК на ПАВ в природных водах; в большинстве случаев эта величина в среднем составляет 0,2–0,8 мг/л (в нашей стране – 0,5 мг/л).

Необходимо учитывать, что сточные воды, содержащие определенные количества ПАВ, попадая в водные бассейны, замедляют процесс самоочищения, ухудшают органолептические свойства воды, отрицательно действуют на развитие животных и растительных организмов даже при небольшой концентрации (0,8–2,0 мг/л). Они вызывают обильное пенообразование, что нарушает кислородный обмен в водоемах и отрицательно влияет на растительность прибрежных районов. Требования к концентрации ПАВ в смешанных городских стоках в среднем составляют 2,5 мг/л. Наличие ПАВ в бытовых и промышленных сточных водах нарушает также работу очистных сооружений, например, при биохимическом методе очистки [6–9].

Исследования по биохимическому распаду органических соединений показали, что примерно 40 % загрязнений сточных вод окисляются до углекислого газа и воды, остальные 60 % превращаются в клеточный материал микроорганизмов [6–7].

По биологической разлагаемости все поверхностно-активные вещества обычно разделяют на три группы.

К первой группе относятся “биологически мягкие” ПАВ. Для них характерно увеличение потребления кислорода пропорционально их концентрации в воде. Обычно потребление кислорода для этой группы веществ в течение 6 часов составляет от 30 до 40 % от теоретического количества для полного окисления ПАВ. Динамический метод показывает, что количество удаляемых ПАВ при этом составля-

ет более 80 %. Скорость полного распада в водоемах зависит от начальной концентрации ПАВ. Для этой группы веществ при исходной концентрации порядка 1 мг/л полное разложение происходит в течение 0,5–1,5 суток, а при концентрации 5 мг/л – в течение 1,5–5 суток [3–5].

Ко второй группе относятся ПАВ, которые разлагаются значительно медленнее и для которых характерно нарушение пропорциональности в потреблении кислорода.

Третью группу составляют так называемые “биологически жесткие” ПАВ, для которых также характерно уменьшение скорости разложения при увеличении концентрации их в сточных водах. Соединения этой группы при длительной биоочистке (больше 30 суток) разлагаются всего на 35–40 %. А распад на 50 % достигается в течение 2 месяцев.

В настоящее время в большинстве стран мира разрешается применение ПАВ первой и второй групп, т. е. таких, которые при очистке сточных вод удаляются более чем на 80 %.

Наряду с этим надо учитывать, что интенсивность распада ПАВ при биохимической очистке сточных вод и самоочищения водоемов зависит также и от их химического строения. Так, полнота и скорость биохимического окисления анионоактивных ПАВ обусловлены длиной и степенью разветвления алкильного радикала. Соединения с n-алкильной цепью окисляются значительно быстрее и полнее соединений с разветвленной цепью. Чем выше степень разветвления, тем труднее протекает биоочистка.

Труднее всего подвергаются биологическому разложению алкилбензолсульфонаты, которые относятся ко второй группе и степень их окисления зависит от длины и степени разветвленности алкильного радикала и в меньшей степени от положения фенильной группы [3–5].

Среди выпускаемых промышленностью сульфонов наиболее легко биохимическому распаду подвергается сульфонол НП-3. Сульфонол НП-1 весьма устойчив к биохимическому окислению [4–6].

Поскольку синтетические моющие вещества, как уже было показано выше, оказывают определенное воздействие (негативное большей частью) на флору и фауну водных бассейнов, большое значение имеют показатели токсичности. Общепринятым критерием токсичности является летальная доза ( $LD_{50}$ ) для половины подопытных организмов, выраженная в граммах на килограмм живой массы. И чем меньше это значение, тем выше токсичность.

Наиболее низкой токсичностью среди СМС характеризуются неионогенные моющие вещества на основе кислоты алканов. Токсичность анионоактивных моющих веществ заметно выше, чем у неионогенных ПАВ на основе алканов. Несколько менее токсичны среди синтетических анионоактивных соединений

алкилсульфаты. Из всех моющих веществ наименее токсичны мыла, которые на 60–70 % состоят из солей жирных кислот алкилкарбоксилатов; их содержание в мыле и его качество зависят от вида применяемого сырья. Это предполагает преимущественное использование мыл и мылоподобных составов в практике дезактивации, например, нефтезагрязненных грунтов [5, 9–11].

Необходимо отметить, что токсичность катионактивных ПАВ почти в десять раз выше, чем анионактивных. Поэтому в моющих средствах они применяются в незначительных количествах и, как правило, в смеси с неионогенными ПАВ, а общая их концентрация невелика.

Несмотря на то, что токсичность моющих средств невысокая, присутствие их в водоемах выше допустимых концентраций может вызвать отравление рыб. Особенно они опасны для мальков рыб, икринок, микроорганизмов водоемов. В общем случае можно отметить, что на это воздействие оказывают влияние много факторов, а именно: тип и происхождение живого организма, физико-географические условия водоемов, состав воды, характер водообмена и др.

Показано, что летальной дозой СМС для мальков рыб является концентрация 3,5–18,0 мг/л [6, 7].

В практике природоохранных работ применяются различные методы дезактивации и утилизации промышленных отходов, внедрение которых обусловлено не только их химической природой, но в значительной мере и технико-экономическими показателями предложенных методик [8–11]. Известные разработки по дезактивации и утилизации промышленных отходов можно классифицировать за способами их реализации на термические, химические, биологические и композиционные (физико-химические) [10–12]. Например, известные фирмы Японии (“Асахи”, “Хитачи”), Финляндии (“Экокем”, “Оутокумпу”) и ряд других успешно используют термообработку соответствующих компонентов промышленных отходов при условии их последующей изоляции в контейнерах на специальных площадках [11].

В основу биологических методов дезактивации отходов положено использование анаэробных и аэробных микроорганизмов-деструкторов ксенобиотиков, соответственно селекционированных. Такие методики не требуют значительных материальных затрат, однако их внедрение обусловлено целесообразностью использования в комплексе с другими способами [12]. В отличие от вышеотмеченных методов дезактивации отходов, химические методы требуют более высокого уровня технологической подготовки, специфического оборудования и соблюдения соответствующих норм техники безопасности [8, 13].

Основываясь на результатах ранее проведенных исследований [14], авторы пришли к выводу, что

одним из конкурентоспособных направлений являются методы физико-химической дезактивации промышленных отходов. Основной идеей предложенных разработок является возможность комплексного решения экологических вопросов с учетом экономических показателей. Конкретизация способов переработки отходов (дезактивация, утилизация) обусловлена, в первую очередь, их химической природой и составом компонентов дисперсной системы. Например, для полимерных отходов на основе стирола, полиакрилонитрила (нитрон, орлон, кашмилон), полиэфиров (лавсан), полиамидных соединений (капрон, нейлон) авторами рекомендованы методы регулируемой химической деструкции и полимераналогичных превращений с получением на их основе разновидностей реагентостабилизаторов промышленных дисперсий [11].

При этом, в зависимости от специфики промышленного производства, в регионах могут быть предложены комплексные методы дезактивации и утилизации промышленных отходов с получением органо-минеральных удобрений (ОМУ) с необходимым набором питательных веществ (азот, фосфор, калий). В качестве основных компонентов целесообразно использование природных сорбентов-каустобиолитов (бурый уголь, торф, сланцы) при соответствующем соотношении компонентов [14, 15]. Для обогащения органо-минеральной смеси калием и фосфором предлагается использование отходов химической и металлургической промышленности. Так, в качестве фосфорного источника сырья определена возможность применения в предложенном составе композиции термофосфатов или мартеновских фосфатшлаков при концентрации  $P_2O_5$  в пределах 8–12,0 %, а также отходов производства и потребления синтетических моющих средств (СМС). Определены и другие источники фосфора, например, шлаков, которые накапливаются при выплавке черных металлов с керченской железной руды. В качестве калийного источника сырья для получения органо-минеральных удобрений определена возможность использования цементной пыли, которая осаждается на электрофильтрах цементных заводов. При концентрации 10–15,0 % оксида калия в его состав может входить также до 40–55,0 % оксида кальция, поэтому такие отходы можно применять в качестве калийно-известковых удобрений. Из отходов химической промышленности ценным калийным сырьем является поташ, где содержание оксида калия достигает 55–65,0 %. Его можно получать при переработке нефелинов. Важным калийсодержащим компонентом могут быть шлаки алюминиевого производства, содержащие почти 25,0 %  $K_2O$ , а также галитные отвалы Калушского калийного комбината.

Для обогащения исходного состава удобрений органическими веществами возможно, после предварительной переработки, применение сливных вод

переработки ПАВ и синтетических моющих средств, а также отходов спиртового производства – паточно-спиртовой барды совместно с дефекационным шламом свеклосахарного производства, которые имеют в своем составе целый ряд органических веществ (гуминовые вещества, сахара, глицерин, бетаин, различные соли карбоновых кислот). Для обогащения состава композиции азотом также целесообразно использовать сточные воды аммиачного производства, добавками которых можно регулировать показатели pH дисперсий. Кроме отмеченных компонентов, следует отметить еще целый ряд полезных веществ для их применения в составе ОМУ, например, отходы кукурузокрахмального производства, сливные воды дрожжевых, молочных и пивоваренных заводов, а также известковый туф, мергель, доломитовую муку, мел, фосфогипс.

Предложенные технологические методики дезактивации и утилизации промышленных и бытовых отходов для получения состава ОМУ не требуют сложного оборудования и могут быть комплексно механизированы. В общем виде, как вариант, процесс утилизации отходов с получением состава ОМУ может состоять из первоочередного смешения в определенных пропорциях торфа или бурого угля с другими твердоподобными компонентами (металлургийные шлаки, поташ, фосфогипс, цементные отходы), а также смешением их с минеральными компонентами (доломитовая мука, мел, мергели). Полученную таким образом смесь затем обрабатывают в смесителях – диспергаторах с предварительно приготовленной суспензией на основе паточно-спиртовой барды в смеси с дефекационным шламом аммиачной воды и сливных вод ПАВ и СМС. На этом этапе работ возможна дополнительная обработка композиционной смеси добавками микробной суспензии с мерника-дозатора и последующим перемешиванием в течение 30–40 мин. По окончании времени перемешивания проводится отсыпка композиционной смеси в бурты, где происходит ее ферментативное созревание в течение 2–3 недель, которая обусловлена температурой окружающей среды.

Разработанную рецептуру ОМУ на основе бурого угля или низинного торфа можно рекомендовать для бедных дерново-подзолистых почв Полесья и лесостепи Украины. Предлагаемая рецептура может быть изменена в зависимости от почвенно-климатических условий внедрения, состава исходных сырьевых ресурсов и промышленных отходов.

Примерный состав композиции может быть представлен в таком содержании, %: бурый уголь (влажность 25–45,0 %) или торф (влажность 30–50,0 %) – 75,0; цементная пыль электрофильтров или каинит (при  $K_2O$ –10,0 %) – 5,5; фосфатшлак или фосфорная мука (при  $P_2O_5$  – 20,0 %) – 3,0; сточные аммиачные воды (при  $NH_3$ - 10–12,0 %) – 3,0; дефекационный шлам сахарных заводов – 3,0; отходы спиртовых

заводов (паточно-спиртовая барда) или крахмалопаточного производства с содержанием сухих веществ 25–30,0 % – 3,5; сточные воды переработки ПАВ или СМС, при содержании сухих веществ 3–5,0 % – 5,0; микробная закваска – 2,0.

Преимущества предложенной методики утилизации отходов производства могут быть показаны на примере пилотных испытаний на контрольных площадках при обработке подзолистого грунта полученным составом ОМУ в количестве 15,0 т/га, где урожайность кукурузы и картофеля повысилась, в среднем, на 14–16,0 %. Внедрение предлагаемых рецептур ОМУ в практику сельскохозяйственного производства позволяет снизить дефицит органических и минеральных удобрений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедь Н.И., Бент О.И. Необходимость создания каталога промышленных отходов в Украине // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 1995. – №6. – С. 65–68.
2. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. акад. НАН Украины В.В. Гончарука. – К.: Наук. думка, 2005. – 399 с.
3. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П. др. Поверхностно-активные вещества. – Ленинград: Химия, 1988. – 200 с.
4. Шварц А., Дж. Перри, Дж. Берч. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. – М.: Изд. ИЛ, 1960. – 556 с.
5. Бухштаб З.И., Мельник А.П. и др. Технология синтетических моющих средств. – М.: Легпромпиздат, 1988. – 320 с.
6. Можаяев Е.А. Загрязнение водоемов поверхностно-активными веществами. – М.: Медицина, 1976. – 94 с.
7. Алиев Н.А. Предотвращение загрязнения моря при разработке морских нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1981. – 175 с.
8. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. – 348 с.
9. Иванов И.А., Волженский А.В. Очистка газов и сточных вод при производстве фосфоросодержащих удобрений // Тр. НИИУИФ. – М., 1979. – Вып. 228. – С. 61–64.
10. Яременко В.А., Кравец П.Е., Плишка М.Г. Проблемы защиты окружающей среды в нефте- и газодобыче // Нефтяная и газовая промышленность. – 1990. – № 4. – С. 27–29.
11. Третиник В.Ю., Яременко В.А., Скрипник А.П. Актуальные проблемы охраны окружающей среды. – К.: Об-во „Знание”, 1991. – 20 с.
12. Ефремов А.Л. Микробиологическая активность почв сельхозугодий при загрязнении их отходами химического производства // Микробиол. журн. – 1986. – Т. 48, № 1. – С. 30–36.
13. Ливчак И.Ф., Воронов Ю.В. Охрана окружающей среды. – М.: Стройиздат, 1988. – 192 с.
14. Третиник В.Ю., Яременко В.А., Малыш Г.М. Утилизация промышленных отходов для получения органоминеральных удобрений // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 6. – С. 55–59.
15. А.с. 2257482 СССР, МКИ G 21F 9/00. Композиция и способ дезактивации промышленного шлама / В.В. Гончарук, В.Ю. Третиник, В.А. Яременко. – Опубл. 02.07.1987. Бюл. №25.