



УДК 543
ББК 35

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЖ

*Г.К. Лобачева, А.И. Гучанова, М.Ю. Платонов, А.А. Смирнов, О.П. Чадов,
Т.Ю. Клопова, Н.Г. Киреева, Н.В. Колодницкая, И.Ж. Гучанова*

В данной работе показана возможность утилизации отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) в безотходном режиме. Это достигается путем внедрения инновационных технологий очистки промышленных стоков, содержащих СОЖ. Интенсификация разделения СОЖ и улучшение качества сточной воды является актуальной экологической задачей. Авторами разработаны полимерные композиции катионного типа на основе полидемитилдиаллиламоний хлорида, модифицированного оксихлоридом аммония и анионного типа.

Ключевые слова: *смазочно-охлаждающие жидкости, инновационная технология, промышленные стоки, полимерные композиции катионного типа, экономика.*

При изготовлении и обработке металлических деталей для смазки и защиты от коррозии применяются смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ). Они представляют собой многокомпонентные системы, содержащие базовую основу (воду, минеральное масло) и присадки, обеспечивающие комплекс физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств.

Отработанные растворы СОЖ являются масляными эмульсиями, содержащими растворенные и эмульгированные нефтепродукты и минеральные масла, эмульгаторы, ПАВ и др. По концентрации основного загрязнения (масла) они делятся на малоконцентрированные и концентрированные.

Малоконцентрированные стоки образуются при промывке металлических изделий после их термической обработки и после расконсервирования. Концентрированные сточные воды содержат масел до 50 г/л. Это отработанные смазочно-охлаждающие жидкости, а также отработанные моющие растворы, представляющие собой стойкие эмульсии

типа «масло в воде». Их расход составляет 0,5–200 м³/сут в зависимости от мощности предприятия и типа его продукции.

На многих предприятиях концентрированные маслосодержащие стоки разбавляются большим количеством условно чистых вод и превращаются в малоконцентрированные. Содержание в них масел обычно колеблется от 10 до 500 мг/л. Объем этих сточных вод достигает 5–10 тыс. м³/сут.

Технологические схемы очистки маслосодержащих сточных вод в нашей стране и за рубежом предусматривают смешивание всех видов маслосодержащих сточных вод, их отстаивание для удаления грубодисперсных и всплывающих примесей, обработку коагулянтами и обезвоживание образующихся осадков.

Основным недостатком таких схем очистки являются большие затраты коагулянтов и образование значительных количеств осадков, для обезвоживания которых требуется дополнительный расход коагулянтов с целью снижения содержания в них масел. Практика показывает, что отдельная обработка коагулянтами малоконцентрированных и концентрированных сточных вод требует меньших затрат коагулянтов и сопровождается образованием меньших объемов осадков.

Сточные воды, содержащие СОЖ, – слабоконцентрированные эмульсии являются одним из главных источников загрязнения окружающей среды в машиностроении. Обезвреживание их проводят разделением различными способами на составляющие фазы с целью получения технически чистых оборотных или сточных вод и утилизации органической фракции. Для предварительного извлечения масел используются седиментационные и механические способы, основанные на разделении эмульсий отстаиванием в течение 6–24 ч или в центрифугах. Для повышения эффективности разделения эмульсию подкисляют до $\text{pH} = 2\text{--}4$. Способы малопродуктивны и обеспечивают разделение на органическую фазу и устойчивую эмульсию.

Реагентные способы заключаются в разрушении структуры эмульсий химическими продуктами (деэмульгаторами) – растворами кислот и их солей (соляная, серная кислоты, хлористый кальций, сернокислородное железо и др.). Существенным недостатком способов является кислая реакция очищенной воды ($\text{pH} = 1\text{--}2$) и необходимость в ее щелочной нейтрализации, изготовление аппаратуры из кислотоустойчивых материалов и др.

Коагуляционные способы основаны на применении коагулянтов (сернокислый алюминий, хлорное железо и др.), обеспечивающих перевод частиц масла и других коллоидных примесей в осадок.

Одним из важнейших технологических параметров процесса очистки воды является доза коагулянта. Расход коагулянта составляет 50–70 г на 1 м³ эмульсии и зависит от ее исходной щелочности и концентрации. После коагуляционной обработки эмульсия разделяется на водную фазу и всплывшую смесь хлопьев коагулянта, металлических мыл и масла.

Интенсификации процесса способствует режим концентрированного коагулирования, при этом затраты коагулянта уменьшаются на 20–30 %. Сначала осуществляется введение концентрированного раствора коагулянта в небольшой объем сточной воды для образования многочисленных центров коагуляции. Затем проводят быстрое смешивание с остальным объемом необработанной воды (соотношение 1 : 15).

Для ускорения коагуляции необходимо перемешивание в течение 5–10 мин со скоростью 30–50 об/мин. Однако введением одного коагулянта достигнуть эффективной очистки дисперсных систем не удается.

Для доочистки сточных СОЖ была применена последующая флокуляция. Флокуляция загрязняющих примесей в сточных водах происходит в две стадии: адсорбция флокулянта на частицах и образование агрегатов частиц (флокул). Наиболее медленная стадия – адсорбция. В зависимости от природы флокулянта механизм адсорбции может быть различным. Адсорбция ионогенных флокулянтов на частицах дисперсной фазы, имеющих противоположный по знаку заряд, происходит главным образом за счет электростатического притяжения.

Были опробованы неионогенные, катионные и анионные флокулянты с различной молекулярной массой, распределением заряда вдоль цепи и плотностью заряда. Увеличение степени осветления воды прослеживается для всех групп флокулянтов независимо от содержания ионогенных групп, что объясняется разной природой и концентрацией загрязняющих примесей в сточной воде. Наилучшая флокуляция наблюдалась при использовании катионных флокулянтов средней молекулярной массой от 5 до 10 млн с равномерным распределением заряда в боковых цепях и с плотностью заряда 50–80 %, позволяющая извлекать из эмульсии частички масла размером более 1 мкм. Такими флокулянтами являются сополимеры акриламида (АА) и сложных аминокислот акриловой (метакриловой) кислоты с формулой элементарного звена. К ним относятся К 555, К 580 (серия АК-617, НИИ «Полимер», г. Саратов, Россия), праестола 611, 650 (ООО «Дегусса Евразия», ЗАО «MSP», Россия), Zetag 7557, 7555 (Ciba, Швейцария) и др.

Процесс флокуляции происходит достаточно интенсивно: введение флокулянта в эмульгированные воды через 1–3 мин после введения коагулянта ($\text{pH} = 4,5\text{--}8$) при перемешивании вызывает практически мгновенную агрегацию частиц и образование флокул. Время оседания флокул составляет 1–1,5 мин на 10 см высоты слоя эмульсии.

Для низкомолекулярных флокулянтов оптимальные дозы составляют 5–7 мг/л. Пос-

ле разделения фаз остаточная мутность отстоянного надосадочного раствора составляла 6–8 г/м³, содержание нефтепродуктов – 5–7 г/м³. Эффект очистки в зависимости от величины заряда, молекулярной массы флокулянтов и состава эмульсии составлял 80–96 %.

Флотационный способ пригоден для выделения масел из разбавленных эмульсий. Обычная воздушная флотация малоэффективна, поэтому предварительно используют коагуляцию. Часто во флотируемую эмульсию вводят ПАВ-собиратели (жирные спирты, катионные ПАВ и др.).

Все описанные способы отличаются низкой производительностью и большой длительностью, предполагают техническое переоснащение станций очистки. Часто ПДК по основным компонентам СОЖ не достигаются, поэтому сточные воды перед сливом в канализацию или вторичным использованием разбавляют свежей технической водой.

Таким образом, интенсификация процесса разделения СОЖ и улучшение качества сточной воды являются актуальной экологической задачей.

В нашем регионе на одном из современных заводов введен в эксплуатацию трубоэлектросварочный цех, в котором на гидропрессах и экспандерах фирмы «SMS-MEER» производства Германии используются СОЖ «Wedolit C-57» и экспандерное масло «Wedolit EP» (RHENUS EP-CF) на операциях опрессовки и экспандирования труб разного диаметра.

Цена аналогов СОЖ «Wedolit C-57» – СОЖ «РПС-С» производства ООО «Полиэфир» (г. Н. Новгород) – 196 318,18 руб./т.

Ежемесячно в цехе образуется до 40 м³ отработанной СОЖ с содержанием масла до 20 %. Проблема утилизации отработанной СОЖ проработана не до конца, а о возврате масла в производство вообще не идет речь.

В цехе также имеется автоматическая система очистки воды («AWAS») после промывки труб. На сегодняшний день установка работает не постоянно из-за отсутствия высококлассных специалистов, способных управлять данной системой.

Для очистки воды (с содержанием масла до 3 %) используются реагенты серии «Wedolit». Порядок дозирования реагентов, их количество и очередность заложены в програм-

ме установки и в «ручном режиме» специалистами цеха не отрабатывались. В условиях простоя системы «AWAS» промывочная вода с содержанием масла до 3 % сбрасывается в канализацию без реагентной обработки и выводит из строя работу камер очистных сооружений на длительный период. За такую деятельность завод вынужден платить штрафы, исчисляемые десятками миллионов рублей.

Перед нами стояла задача исследования возможности разложения СОЖ и выделения масла в «натуре» с помощью реагентов серии «Wedolit» и подбор отечественных реагентов – аналогов с более низкой ценой.

Для реагентной обработки воды с содержанием масла до 3 % используются реагенты:

1) «Wedolit B79» – жидкий анионный полимер с большой молекулярной массой. Цена 731 000 руб./т;

2) «Wedolit B82» – кислый неорганический раствор, не содержащий органических галогенных соединений. Цена – 166 000 руб./т;

3) «Wedolit B78» – щелочной, неорганический водный раствор, не содержащий органических галогенных соединений. Цена – 155 000 руб./т.

В качестве альтернативы нами разработаны полимерные композиции катионного и анионного типа, имеющие 4-й класс опасности и рекомендованные для обработки питьевой воды:

1) Полимерная композиция анионного типа «СелектиФ-а». Анионный полимер с высокой молекулярной массой и высокой плотностью ионного заряда (рН = 6.0; ТУ 2491-0017-48082384–2010; Экспертное заключение Центра гигиены и эпидемиологии в Волгоградской области № 2859 от 10 августа 2010 г.). Цена – 89 000 руб./т.

2) Полимерная композиция катионного типа «СелектиФ-к». Изготавливается на основе полидиметилдиаллиламмоний хлорида, модифицированного оксихлоридом алюминия (рН = 2.4; Экспертное заключение Центра гигиены и эпидемиологии в Волгоградской области № 2858 от 10 августа 2010 г.). Цена – 81 000 руб./т.

3) Композиция разделительная «СелектиФ-Р». Щелочной неорганический раствор (рН > 14; ТУ 2491-0018-48082384–2010). Цена – 21 000 руб./т.

Отработанная СОЖ собиралась цехом в полиэтиленовые емкости объемом 1 м³. В них

же и проводились эксперименты. Емкости снабжены верхней широкой крышкой и нижним сливным краном. Перемешивание системы осуществляли воздухом, через шланг в верхней крышке емкости.

В кубовую емкость дозировали 300 л отработанной СОЖ и разбавляли в 2 раза водой, добавляли полимерную композицию анионного типа «СелектиФ-а» (продукт предназначен для разделения водно-масляных эмульсий, флотирует масло в верхний слой). Объем «СелектиФ-а» – 1,5 л.

Затем добавляли 105 л щелочного раствора «СелектиФ-Р», действующего как разделительное средство, и хорошо перемешивали систему.

«СелектиФ-ю» применяли для нейтрализации и доочистки разрушенной СОЖ. Объем – 30 л.

В кубе в течение 10 минут четко образуются три фазы:

- верхний слой – масло – 30 л, которое отделяется насосом и возвращается в цикл;
- средний слой – вода, содержащая добавки (эмульгатор, ингибитор, флокулянты); сливается и используется для разбавления следующей порции СОЖ;
- нижний слой – окалина, нерастворимые в воде взвешенные вещества. Удаляются механическим путем.

Операция по дозированию реагентов занимает 0,5 часа. Отходы, загрязняющие природную среду, не образуются.

При сравнительном анализе продуктов «Wedolit» и «СелектиФ» при равных объемах дозируемых веществ на 1 м³ отработанной СОЖ разница в цене очень велика – последние приблизительно в 5 раз дешевле по сравнению с применяемыми в настоящее время на предприятии.

Показана возможность утилизации отработанных СОЖ в безотходном режиме. Не надо платить штрафы в десятки миллионов рублей. Месячная экономия за счет возврата масла в цикл составляет 784 000 рублей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухтер, А. И. Переработка отработанных минеральных масел / А. И. Бухтер. – М. : ЦНИИТ Нефтехим, 1975.
2. Кульский, Л. А. Очистка воды электрокоагуляцией / Л. А. Кульский, П. П. Строкач, В. А. Слипенченко. – Киев : Будзельник, 1978.
3. Макаров, В. М. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях / В. М. Макаров. – М. : Машиностроение, 1988.
4. Охрана окружающей среды от отходов гальванического производства : материалы семинара. – М. : Знание, 1990.
5. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности : справочник / под общ. ред. И. В. Рябова. – М. : Химия, 1970.
6. Селицкий, Г. А. Электрокоагуляционный метод очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Г. А. Селицкий. – М. : ЦНИИТЭИ ЦВЕТМЕТ, 1978.
7. Смазочно-охлаждающие технологические средства и их применение при обработке резанием : справочник / Л. В. Худобин, А. П. Бабичев, Е. М. Булыжев [и др.] ; под общ. ред. Л. В. Худобина. – М. : Машиностроение, 2006. – 544 с. : ил.
8. Смирнов, Д. Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д. Н. Смирнов, В. Е. Генкин. – М. : Metallurgia, 1989.
9. Удаление металлов из сточных вод / под ред. Дж. К. Кушни. – М. : Metallurgia, 1987.
10. Яковлев, С. В. Очистка производственных сточных вод / С. В. Яковлев. – М. : Стройиздат, 1986.

SYNTHESIS AND APPLICATION FLOCCULANT FOR CLEARING OF THE INDUSTRIAL DRAINS CONTAINING OILING – COOLING LIQUID

G.K. Lobacheva, A.I. Guchanova, M.Yu. Platonov, A.A. Smirnov, O.P. Chadov, T.Yu. Klopova, N.G. Kireeva, N.V. Kolodnitskaya, I.Zh. Guchanova

The opportunity utilization of the worked-out oiling-cooling liquid is showed in this article. It is achieved by introduction of the innovative technology for cleaning the industrial sewage, which contain the oiling-cooling liquid. Intensification of separation of this liquid and improvement of the sewage's quality are relevant ecological problems. The authors have been invented the polymer compositions of the cation and anion types.

Key words: *the oiling-cooling liquids, the innovative technology, the industrial sewage, the polymer compositions of the cation type, economics.*