

Л.И.Соколов

**Ресурсосберегающая технология
очистки маслоэмульсионных
сточных вод**

Монография

Вологда
2014

Министерство образования и науки Российской Федерации
Вологодский государственный университет

Л.И.Соколов

**Ресурсосберегающая технология
очистки маслоэмульсионных
сточных вод**

Монография

Вологда

2014

УДК 628.31.4:664.314

ББК 38.761.204

С 59

Рецензент

доктор биологических наук, профессор, декан факультета экологии
Вологодского государственного университета *Л.Г. Рувина*

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВоГУ

Соколов, Л.И.

С 59 Ресурсосберегающая технология очистки маслоэмульсионных сточных вод: монография / Л.И. Соколов. – Вологда: ВоГУ, 2014. – 74 с.

ISBN 978–5–87851–509–2

В монографии приведены данные о различных методах очистки концентрированных и разбавленных маслоэмульсионных сточных вод, представлены результаты экспериментальных исследований по очистке эмульсионных сточных вод коагулянтном, полученным из отходов шлифовального производства. Разработанная технология очистки маслоэмульсионных сточных вод даёт возможность не только вернуть очищенную воду в водооборот предприятия, но и утилизировать ценные компоненты и вещества шлифовальных шламов с целью их возврата в основное производство.

Издание предназначено для научного сообщества, аспирантов специальности 05.23.04, студентов и магистрантов, обучающихся по направлениям подготовки 270100, 020800, им могут воспользоваться технологи и проектировщики производств металлообработки и машиностроения.

Научное издание подготовлено в рамках реализации государственного задания (проект № 7.2892.2011).

УДК 628.31.4:664.314

ББК 38.761.204

ISBN 978–5–87851–509–2

© ВоГУ, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Заметный вклад в экологическое неблагополучие промышленных центров вносят металлургические, подшипниковые, металлообрабатывающие заводы и механообрабатывающие цеха многочисленных машиностроительных предприятий.

Разнообразные по составу отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), электролиты от процессов механической обработки являются основными загрязнителями воды и почвы. В мировой практике известно много методов очистки производственных сточных вод разнообразных составов, однако универсальных способов очистки не существует. Наиболее приемлемыми путями снижения вредного воздействия загрязненных стоков металлообрабатывающих производств на окружающую водную среду можно считать локальную очистку сточных вод разнообразных составов, устранение или снижение общего количества сбросов отработанных технологических жидкостей за счет их регенерации, повторное использование очищенных сточных вод в замкнутых системах водооборота и технического водоснабжения предприятий. Повторное использование очищенных промышленных вод позволит снизить существующий дефицит ресурсов пресной воды. Кроме того, при повторном использовании отработанных вод нет необходимости в их глубокой очистке, достаточно удалить только те вещества, которые окажут отрицательное влияние на качество выпускаемой продукции, и установить значения их ПДК в используемой воде. Например, сохранение в очищаемых эмульсионных сточных водах щелочных компонентов и их повторное использование позволит сократить расход товарного сырья как при нейтрализации обезвреживаемых вод, так и в процессе приготовления новых порций смазочно-охлаждающих жидкостей.

1. Состав и технологические схемы очистки маслоэмульсионных сточных вод

На предприятиях металлургической, металлообрабатывающей и машиностроительной промышленности одной из основных категорий сточных вод являются эмульсионные и маслосодержащие сточные воды.

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 (СОЖ), 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 (сульфатом алюминия, сульфатом железа и др.) в слабокислой среде, нейтрализацию и обезвоживание образующихся осадков.

В Самарском архитектурно-строительном университете разработана схема очистки общего стока машиностроительных заводов до остаточного содержания нефтепродуктов и взвешенных веществ 2...5 мг/л, состоящая из реагентного хозяйства (обработка фосфатом алюминия с целью снижения жесткости очищаемой воды и традиционным сульфатом алюминия), трубчатых тонкослойных отстойников и скорых фильтров с загрузкой из дробленого керамзита фракцией 2,0...2,5 мм. При этом подтверждена возможность повторного использования очищенной воды для промывки деталей подшипников от солей, масла, для подпитки оборотных систем охлаждения оборудования.

Для очистки отработанного щелочного раствора от масел на самарском НПО “Труд” внедрена схема, состоящая из пенополиуретанового коалесцирующего фильтра, отстойника и фильтра с загрузкой из дробленого керамзи-

та, позволяющая очистить раствор до остаточного содержания нефтепродуктов 5 мг/л и использовать повторно для приготовления содовой эмульсии.

Внедрение на заводе КИНАП (г.Самара) технологической схемы регенерации на ультрафильтрах БТУ 0,5/2-Ф1 моющих растворов, содержащих такие компоненты как ОП-7, ОП-10, тринатрийфосфат, позволило повторно использовать очищенные растворы. В ГЦ НИИВОДГЕО также проведены испытания метода ультрафильтрации с использованием в качестве фильтрующего элемента фрагментов трубчатых модулей из фторопласта типа БТУ с диаметром пор 500 мкм. Полученные результаты показали, что для реального диапазона концентраций масел в отработанных СОЖ (10-25 г/л) производительность мембран и величина ХПК очищенной жидкости практически не зависит от исходной концентрации масел в сточной воде. Существенные недостатки метода ультрафильтрации не позволяют очищать большие объемы маслоэмульсионных стоков, однако способ находит все большее применение в схемах регенерации и межоперационной очистки СОЖ.

Кроме того, 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 раздельная обработка коагулянтами малоконцентрированных и концентрированных сточных вод требует меньших затрат коагулянтов и сопровождается образованием меньших объемов осадков.

Основное количество концентрированных маслоэмульсионных сточных вод на предприятиях машиностроения и металлообработки сбрасывается в виде отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Свежие СОЖ готовят из технических продуктов – эмульсолов, представляющих собой эмульсии типа “вода в масле”. При смешивании 3-10% эмульсола, 90 - 95% воды и 0,3% соды образуются эмульсии типа “масло в воде”. Для придания эмульсии устойчивости необходимо добавление к ней еще одного компонента – эмульгатора, способного сорбироваться на поверхности обеих несмешивающихся жидкостей. Помимо указанных компонентов, в состав СОЖ входят различные стабилизаторы, а также большое количество присадок (антикоррозионные, бактерицидные, противоизносные, противозадирные).

Средний срок использования СОЖ колеблется от двух недель до полутора месяцев. Основными причинами замены смазочно-охлаждающих жидкостей при холодной обработке металлов являются наличие в них большого ко-

личества взвешенных веществ (металлическая пыль, сажа, частицы абразивных материалов), расслаивание СОЖ и их загнивание.

Регенерация отработанных СОЖ, заключающаяся в удалении из них посторонних примесей, позволяет возвращать их в производство, достигая тем самым экономии минеральных масел и других компонентов, входящих в состав эмульсолов. Кроме того, сокращаются затраты на приготовление, складирование и перевозку новых партий эмульсола.

2. Состав и свойства смазочно-охлаждающих жидкостей

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) применяются в процессах резания черных и цветных металлов на токарных, фрезерных и сверлильных станках, а также в шлифовальных операциях. Они оказывают непосредственное влияние на производительность и качество обработки металлов резанием. СОЖ позволяют отвести тепло от обрабатываемой детали и режущего инструмента, уменьшить силы трения на контактирующих поверхностях путем влияния на адгезию. Кроме того, они обеспечивают удаление из зоны резания продуктов износа инструмента, мелкой стружки и других отходов обработки. СОЖ должны обладать не только хорошими функциональными свойствами, но и отвечать также эксплуатационным требованиям: нетоксичность, стабильность, бактерицидность, гигиеничность, антикоррозийность [8].

Требуемые для каждого способа обработки металла функциональные свойства СОЖ зависят от химического состава металла, режущего инструмента, их структуры, заданной чистоты обработки поверхности, степени автоматизации процесса и его скорости.

Обеспечение необходимых функциональных и эксплуатационных свойств СОЖ достигается тремя путями:

- подбором соответствующего физико- химического состава;
- выбором метода межоперационной очистки;
- выбором метода подачи и удаления жидкости в зоне обработки металла.

2.1. Физико-химический состав смазочно-охлаждающих жидкостей

При обработке металлов резанием базовый ассортимент смазочно-охлаждающих технологических средств составляет 104 наименования, в том числе, для самого распространенного технологического средства – СОЖ уже используют 26 видов эмульсолов и концентратов органических веществ. Ввиду коррозионной активности, вспениваемости, бактерицидной неустойчивости и ряда других неудовлетворительных параметров технологического и экологического характера продолжают активные научно-исследовательские поиски новых составов СОЖ или используются хорошо известные в машиностроении химические продукты в новом качестве.

Существующие СОЖ могут быть разделены на два класса: на водной и органической основе, которая является растворителем всех других компонентов СОЖ и составляет 90...95%. Современное направление СОЖ – замена органических растворителей на воду. Водные СОЖ обладают меньшей пожароопасностью и токсичностью, эффективнее отводят тепло от режущего инструмента и обрабатываемой детали. Наличие доступной сырьевой базы – воды способствовало до недавнего времени ускоренному развитию их ассортимента. Однако при разработке новых составов СОЖ возникает ряд трудно разрешимых задач. Добиваясь увеличения химической и термической стабильности СОЖ в процессе эксплуатации, следует в то же время обеспечить абсолютное разрушение этих же компонентов и продуктов их частичного распада. Последнюю задачу решают при обезвреживании эмульсионных сточных вод, которые образуются из СОЖ при потере эксплуатационных и функциональных свойств. Единственный способ разрешения указанных задач – изменение требований к свойствам основы – воде, используемой для приготовления СОЖ. В [8] показано, что свойствам воды уделяли неоправданно малое внимание, в результате чего в действующей нормативно-технической документации вид и концентрации примесей в воде не нормируются. Это явилось причиной повсеместного использования воды технического и питьевого качества. На предприятиях машиностроения наиболее жесткие требования предъявляются к качеству технической воды в гальванических производствах, поэтому для использования единого технического водопровода за-

частую переносят эти же требования и к качеству воды, используемой для приготовления СОЖ.

Другим источником воды для приготовления СОЖ может служить оборотная вода замкнутых систем. Критерии качества такой воды в литературе обоснованы: температура – 20...30⁰С; карбонатная жесткость – 1,7 ммоль/л; рН = 7,0...7,5; общая щелочность не менее 1,5 ммоль/л; железо общее – 0,3 мг/л; взвешенные вещества – 10...20 мг/л; запах до 3-х баллов. Результаты исследований подтверждают возможность повторного использования очищенных реагентным способом эмульсионных сточных вод. Так, при очистке эмульсионных сточных вод ($\text{Щ}_{\text{общ}} > 90$ ммоль/л, нефтепродукты до 30 г/л) жидким фосфатом алюминия в дозах 10...20 г/л при рН = 3,5 с последующей обработкой известковым молоком (10-16 г/л по СаО) получили воду следующего качества: рН 10-11, жесткость общая ($\text{Ж}_{\text{общ}}$) – 0,02...4,2 ммоль/л, щелочность общая ($\text{Щ}_{\text{общ}}$) – 45...65 ммоль/л, ХПК до 0,8 г/л, концентрация нефтепродуктов до 0,05 г/л, концентрация тринатрийфосфата – 5 г/л. Очищенную воду успешно использовали для приготовления свежей эмульсии.

При обработке эмульсионных сточных вод ($\text{Щ}_{\text{общ}} < 50$ ммоль/л, нефтепродукты до 30 г/л) сульфатом алюминия и гидроксидом бария очищенная вода характеризовалась: рН 9,8...10,1; сульфаты – 0,08...0,12 г/л; концентрация трехвалентного алюминия – 0,06...0,08 мг/л, $\text{Щ}_{\text{общ}} = 18,9...22,5$ ммоль/л; $\text{Ж}_{\text{общ}} = 0,1$ ммоль/л, прокаленный остаток – 0,34...0,43 г/л, ХПК до 1,5 г/л, концентрация нефтепродуктов до 0,05 г/л. Эта вода также оказалась пригодна для приготовления свежей СОЖ.

Однако приведенные результаты исследований не нашли широкого практического применения и не вышли за рамки лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

Применение воды питьевого качества обусловлено наличием доступного источника и гарантированной СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» степенью чистоты как в химическом, так и в микробиологическом отношении (см. табл. 1 и табл. 2).

Таблица 1

Требования к качеству питьевой воды

Показатели	СанПиН 2.1.1074-01			
	Ед. измерения	Норм. ПДК, не более	Показатель вредности	Класс опасности
1	2	3	4	5
Водородный показатель	ед. pH	В пределах 6-9	-	-
Общая минерализация (сухой остаток)	мг/л	1000 (1500)	-	-
Жесткость общая	мг-экв/л	7,0 (10)	-	-
Окисляемость перманганатная	мг O ₂ /л	5,0	-	-
Нефтепродукты, суммарно	мг/л	0,1	-	-
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), анионоактивные	мг/л	0,5	-	-

Продолжение таблицы 9.1

1	2	3	4	5
Фенольный индекс	мг/л	0,25	-	-
Щелочность	мг HCO ₃ ⁻ /л	-	-	-
Неорганические вещества				
Алюминий (Al ³⁺)	мг/л	0,5	с.-т.	2
Марганец (Mn, суммарно)	мг/л	0,1 (0,5)	орг.	3
Медь (Cu, суммарно)	мг/л	1,0	орг.	3
Барий (Ba ²⁺)	мг/л	0,1	с.-т.	2
Бериллий (Be ²⁺)	мг/л	0,0002	с.-т.	1
Бор (B, суммарно)	мг/л	0,5	с.-т.	2
Кадмий (Cd, суммарно)	мг/л	0,001	с.-т.	2
Железо (Fe, суммарно)	мг/л	0,3 (1,0)	орг.	3
Молибден (Mo, суммарно)	мг/л	0,25	с.-т.	2
Мышьяк (As, суммарно)	мг/л	0,05	с.-т.	2
Нитраты (по NO ₃ ⁻)	мг/л	45	с.-т.	3
Никель (Ni, суммарно)	мг/л	0,1	с.-т.	3
Ртуть (Hg, суммарно)	мг/л	0,005	с.-т.	1
Свинец (Pb, суммарно)	мг/л	0,03	с.-т.	2
Селен (Se, суммарно)	мг/л	0,01	с.-т.	2
Стронций (Sr ²⁺)	мг/л	7,0	с.-т.	2
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	мг/л	500	орг.	4
Фториды (F ⁻)	мг/л			
Для климатических районов				
- I и II	мг/л	1,5	с.-т.	2
- III	мг/л	1,2	с.-т.	2
Хлориды (Cl ⁻)	мг/л	350	орг.	4
Хром (Cr ⁶⁺)	мг/л	0,05	с.-т.	3
Цианиды (CN ⁻)	мг/л	0,035	с.-т.	2
Цинк (Zn ²⁺)	мг/л	5,0	орг.	3
Органические вещества				
g-ГХЦГ (линдан)	мг/л	0,002	с.-т.	1
ДДТ (сумма изомеров)	мг/л	0,002	11	2
2,4-Д	мг/л	0,03	11	2

В четвертой колонке таблицы 1 указан лимитирующий признак вредности веществ, по которому установлен норматив:

- с.-т. – санитарно-токсикологический;
- орг. – органолептический.

В пятой колонке указан класс опасности вещества:

- 1 класс – чрезвычайно опасные;
- 2 класс – высокоопасные;
- 3 класс – опасные;
- 4 класс – умеренно опасные.

В основу классификации положены показатели, характеризующие различную степень опасности для человека химических соединений, загрязняющих питьевую воду, в зависимости от токсичности, кумулятивности, способности вызывать отдаленные эффекты, лимитирующего показателя вредности.

Безопасность питьевой воды в эпидемическом отношении определяется ее соответствием нормативам по микробиологическим и паразитологическим показателям, представленным в таблице 2.

Таблица 2

**Требования по микробиологическим и паразитологическим
показателям воды**

Показатели	Единицы измерения	Нормативы
Термотолерантные колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	Отсутствие
Общие колиформные бактерии	Число бактерий в 100 мл	Отсутствие
Общее микробное число	Число образующих колонии бактерий в 1 мл	Не более 50
Колифаги	Число бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 100 мл	Отсутствие
Споры сульфоредацирующих клостридий	Число спор в 20 мл	Отсутствие
Цисты лямблий	Число цист в 50 мл	Отсутствие

Примеси, содержащиеся в воде, оказывают влияние на функциональные и эксплуатационные свойства СОЖ. Степень этого влияния следует рассматривать в двух аспектах:

- влияние примесей на физико-химические свойства самой воды;
- влияние примесей на физико-химические свойства других компонентов СОЖ.

Примеси могут изменять температуры замерзания и кипения, теплоемкость, вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность и плотность воды. Эти физико-химические свойства должны быть определяющими при выборе воды в качестве основы смазочно-охлаждающей жидкости. Увеличение интервала между температурами замерзания и кипения способствует

улучшению эксплуатационных свойств СОЖ. Обычно этот интервал увеличивается при растворении в воде солей. При растворении в воде веществ, обладающих высокой упругостью пара, этот интервал будет сужаться.

Особенно на физико-химические константы воды, как в сторону их увеличения, так и уменьшения, сильное влияние будут оказывать примеси, способные разрушить собственную структуру воды за счет химического взаимодействия с ней. Например, ослабление межмолекулярных взаимодействий путем разрушения водородных связей будет уменьшать все вышеперечисленные константы воды, если при этом не будут возникать более сильные связи молекул воды с растворенными веществами.

Применение же воды как основы СОЖ обусловлено ее исключительными свойствами теплоносителя (хладоагента) вследствие значительных величин теплоемкости и теплоты парообразования. Обе константы увеличиваются при растворении в воде минеральных солей, так как происходит образование прочно удерживаемых ионами гидратных оболочек. Вязкость так же зависит от межмолекулярного взаимодействия и с повышением содержания примесей (растворенных солей) увеличивается.

Это положительно сказывается на смазывающем действии СОЖ, но увеличивает затраты энергии на перемещение жидкостей, уменьшает скорость отделения твердых примесей.

Смазочное действие СОЖ определяется не только вязкостью системы, но и поверхностным натяжением на границе двух фаз. Соли незначительно увеличивают поверхностное натяжение. А такие компоненты синтетических СОЖ как поверхностно-активные вещества (ПАВ), наоборот, снижают поверхностное натяжение воды в результате адсорбции на границе раздела фаз. Понижение поверхностного натяжения увеличивает стабильность эмульсий органических жидкостей в воде. Наличие растворенных в воде солей увеличивает и ее электрическую проводимость, которая изменяется в зависимости от температуры. Заметная электрическая проводимость воды и особенно ее растворов является причиной коррозионных разрушений обрабатываемых металлов, станков и трубопроводов.

Изменение солесодержания на 1 г/л увеличивает и плотность воды на 0,0008 кг/дм³. Этот показатель влияет на седиментационную устойчивость эмульсий и определяет скорость осаждения механических примесей при межоперационной очистке СОЖ.

Устойчивость воды в сочетании с электрокинетическими характеристиками делает ее практически универсальным растворителем, что очень важно при использовании ее как основы СОЖ.

Изменение физико-химических констант воды в зависимости от содержания в ней большинства солей, кислот и оснований, а также многих органических веществ и их смесей уже изучено и может быть оценено количественно. Как видно из анализа физико-химических свойств воды и тенденции их изменения под влиянием температурного фактора и присутствия других веществ, только гигиеничность, нетоксичность и стабильность воды обеспечивают необходимые функциональные свойства СОЖ. Высокие значения теплотемкости парообразования обуславливают эффективный отвод тепла из зоны резания. Для получения всех остальных эксплуатационных и функциональных свойств СОЖ в воду добавляют растворы таких веществ, которые сохраняют или усиливают приемлемые для СОЖ качества и подавляют нежелательные свойства.

В зависимости от дисперсности соединений водные СОЖ разделяют на четыре вида:

- растворы электролитов (размер частиц 10^3 мкм);
- синтетические СОЖ ($10^2 \dots 10^3$ мкм);
- полусинтетические СОЖ ($10^1 \dots 10^2$ мкм);
- эмульсии (10^1 мкм).

По данным фирмы SCHELL, распределение водных СОЖ в мировой промышленности при обработке металлов следующее (%): эмульсии – 6,3; полусинтетические – 18,2; синтетические – 9,1; растворы электролитов – 9,1.

Обычно в качестве электролитов используют соли неорганических кислот (натрия, калия, бария и др.). Допустимые пределы концентраций солей для СОЖ следующие (%): нитрит натрия NaNO_2 – 0,4...0,8; карбонат натрия Na_2CO_3 – 0,4...10,0; хлорид калия KCl – 1,0...3,0; хлорид натрия NaCl – 1,0...3,0; хлорид кальция CaCl_2 – 0,4...1,0; хлорид бария BaCl_2 – 0,4...1,0; хлорид магния MgCl_2 – 0,4-1,0; тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,4...1,0; дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 – до 1,0; фосфат натрия Na_3PO_4 – до 1,0.

Соли вводятся для осаждения продуктов разрушения металла и абразива, нейтрализации кислых компонентов СОЖ и снижения коррозионной активности. Соли препятствуют развитию микробиологических процессов. Так как индивидуальное вещество обычно не удовлетворяет всем перечисленным эксплуатационным и функциональным свойствам СОЖ, применяют смеси солей.

Например, нитрит натрия или хромат калия, выступая в роли антикоррозионной добавки, не способны создать высоких значений рН воды для осаждения ионов металлов обрабатываемых сталей и нейтрализации кислых продуктов. В связи с этим их применяют в смеси с содой, силикатом или фосфатом натрия.

Для снижения скорости микробиологического поражения СОЖ используют хлориды натрия и калия, так как они не обладают токсичными свойствами и хорошо растворимы в воде. Кроме того, все соли, как уже было упомянуто, уменьшают степень испарения воды, снижая неизбежные потери СОЖ. Однако нитрит натрия, хроматы калия и натрия токсичны, поэтому их использование при приготовлении и эксплуатации СОЖ небезопасно. Часто их заменяют растворами буры, силикатов и фосфатов, которые обладают и антикоррозийными, и моющими свойствами одновременно, но нетоксичны. Несмотря на очень хорошую растворимость солей в воде из-за взаимодействия их с твердой поверхностью возникает опасность выпадения смешанных кристаллов на стенки трубопроводов и другие части оборудования (образование солеотложений), поэтому концентрация электролитов обычно не превышает 2%. Кроме самостоятельного применения, растворы электролитов могут являться основой для приготовления многокомпонентных синтетических и полусинтетических СОЖ. Краткий анализ солей, наиболее широко применяемых для приготовления СОЖ, показывает, что обычно сопутствующие воде минеральные примеси, а также примеси, попадающие в очищенные эмульсионные промышленные сточные воды, идентичны по ионному составу как солям СОЖ, так и продуктам их распада.

В связи с этим, при создании системы повторного использования очищенной воды требуется решить задачу поддержания общего солесодержания в повторно используемой воде для приготовления СОЖ в пределах 2%.

Основными компонентами синтетических СОЖ являются различные водорастворимые органические продукты (ПАВ, олигомеры), а также комплексные соединения. Например, натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) является ингибитором коррозии, умягчителем воды и усиливает активность ряда бактерицидов [8]. Компонентами полусинтетических СОЖ являются минеральные или синтетические масла, водонерастворимые органические жидкости, а также водоразбавляемые и вододиспергируемые полимеры с молекулярной массой более 10^4 .

Четвертый вид водных СОЖ-эмульсий представляют грубодисперсные смеси нерастворимых фаз. Основной (дисперсионной) фазой является вода со всеми присутствующими в ней примесями, а дисперсной – мельчайшие капельки масел. Эмульсии получают путем диспергирования в воде концентрата, называемого эмульсолом. Эмульсол состоит из следующих компонентов: базовой масляной основы, эмульгатора, противоизносных, противозадирных и антифрикционных присадок и воды. Доля масла в эмульсоле не превышает 85%.

Эмульгаторами называют вещества, придающие устойчивость эмульсиям. Действие эмульгаторов обусловлено тем, что, сосредотачиваясь на поверхности раздела двух жидких фаз, они препятствуют обратному слиянию капель. По механизму действия различают две группы эмульгаторов. К первой относятся ПАВ, растворимые в обеих фазах эмульсии, сильно адсорбирующиеся на границе раздела. Эмульгаторы этой группы хорошо растворимы в воде. Например, мыла высших органических кислот, соли нафтеновых, смоляных, сульфокислот.

Ко второй группе эмульгаторов относят твердые высокодисперсные минеральные порошки (глины, каолины, бентониты, окислы, карбонаты, сульфиды металлов). Частицы таких порошков, избирательно смачиваясь, прилипают к границе раздела фаз и "бронируют" капли масляной фазой. Эмульсолы могут быть легированы противозадирными, противоизносными и антифрикционными присадками. В качестве таких присадок используют и тонко измельченные порошки слоистых твердосмазочных веществ. Поэтому необходимы мероприятия по предотвращению оседания твердых частиц, например, введение в эмульсол стабилизаторов [8].

Синтетические и полусинтетические СОЖ и эмульсии, помимо перечисленных компонентов, обычно содержат еще различные добавки органического и неорганического происхождения, улучшающие эксплуатационные характеристики жидкости (ингибиторы, антипенные присадки, бактерициды, фунгициды).

В качестве антикоррозийных добавок используют уже рассмотренные неорганические ингибиторы – соли и органические (бензоаты натрия, соли винной и глюконовой кислот, жирные, олефиновые, оксикарбоновые кислоты, азот- и серосодержащие) соединения.

В качестве антимикробных добавок применяют бактерициды – гексахлорофен, фурацилин, бактерициды типа "Вазин" и "Азин" (для уничтожения бактерий) и фунгициды (для уничтожения грибков).

Стабилизация вспениваемости достигается введением в СОЖ силиконовой жидкости.

Регенерацию отработанных СОЖ обычно проводят следующим образом. Отработанную СОЖ направляют в сборный резервуар и отстаивают в нем в течение 6 ч. для отделения взвеси и всплывающего масла. Для удаления тонкой взвеси СОЖ подают на фильтр-транспортёр с бумажной лентой, после чего она поступает в ёмкость для регенерации. В эту ёмкость подают эмульсол-пасту (смесь эмульсола с водой в соотношении 1:1), воду и раствор бактерицидного вещества. При необходимости в регенерируемую СОЖ вводят

антикоррозионные добавки (NaNO_2 в дозе 1 г/л) и соду из расчета 0,2 - 0,3 % (по массе). Смесь перемешивают сжатым воздухом в течение 10 мин, отстаивают в течение 60 мин, удаляют всплывшее масло и возвращают в производство для дальнейшего использования. Однако регенерация отработанной СОЖ возможна только в том случае, если в 1 мл жидкости содержится менее 100 млн. бактерий. В противном случае отработанная СОЖ подлежит сбросу на очистные сооружения.

Недостатком всех без исключения применяемых в качестве добавок к СОЖ сложных препаратов и индивидуальных веществ является ограниченная растворимость в воде, адаптация к ним практически всех видов организмов, выделение при их распаде токсичных газообразных веществ. Так, гексахлорофен (гексахлордифенилметан) нерастворим в воде, что создает трудности при его использовании на производстве. Перед введением в СОЖ его смешивают со смачивателем ОП-7 или ОП-10 в соотношении 1:2 при 50°C.

Фурациллин медленно растворяется в холодной воде, поэтому готовят его растворы при температуре 95°C, которые небольшими дозами вводят в СОЖ. Таким образом, примеси (минеральные и органические), вводимые в синтетические, полусинтетические и эмульсионные СОЖ, также многочисленны.

Учитывая относительно небольшую стабильность большинства приведенных органических соединений, можно сделать вывод, что количество действительно возможных примесей в воде практически неопределимо. Вероятно, по этой причине при разработке новых видов СОЖ используются только косвенные методы оценки изменения технологических и санитарно-гигиенических свойств СОЖ в процессе ее эксплуатации.

Главными критериями этой оценки служат: продолжительность эксплуатации СОЖ в циркуляционной установке, отсутствие коррозии и ожогов на обрабатываемой детали, степень износа инструмента, содержание исходных компонентов СОЖ и некоторых примесей в заданных пределах, микробиологическая пораженность, состояние воздушной среды в цехе, уровень воздействия на кожу рук станочников.

Как видно, эти критерии не соотнесены с требованиями к воде, применяемой для приготовления СОЖ.

Не соответствуют они и критериям оценки качества очищенных сточных вод машиностроительных, подшипниковых и металлургических предприятий. Однако можно предположить, что в состав эксплуатируемых СОЖ входят такие же примеси, какие содержатся, но в значительно меньшем количестве, в очищенных эмульсионных водах. Необходимо соотнести свойства СОЖ в процессе эксплуатации со свойствами промышленных сточных

вод тех предприятий, где изучаемые СОЖ применяются. При очистке производственных вод следует выявить возможность сохранения от разрушения тех компонентов, которые входят в состав смазочно-охлаждающей жидкости или являются эквивалентными заменителями отдельных ее компонентов. Снижение требований к качеству воды позволит сократить затраты на приготовление СОЖ за счет экономии свежей воды и за счет снижения стоимости очистки отработанных СОЖ.

3. Межоперационная очистка и подача смазочно-охлаждающих жидкостей в зону обработки металла

Качество очистки СОЖ от твердых примесей регламентирует ГОСТ 17216-71, которым установлено 19 классов чистоты жидкостей.

Кроме того, качество очистки и эффективность работы устройств для ее осуществления характеризуется также показателями – тонкость и степень очистки. Опыт зарубежных фирм показывает, что экономически целесообразно, чтобы тонкость окончательной очистки СОЖ не превышала 10 мкм, а степень очистки составляла не менее 95%. Межоперационная очистка проводится с целью удаления механических примесей (мелкой стружки, абразива и т.п.) до экономически целесообразных концентраций и размера частиц.

Различают индивидуальные (обслуживающие один станок), групповые (обслуживающие группы однотипных станков или автоматических линий) и централизованные (обслуживающие группы разнотипных станков, участков или автоматических линий) системы циркуляции СОЖ.

Схемы групповых и централизованных систем подобны. Очистка СОЖ для таких систем осуществляется с помощью фильтров, гидроциклонов (центрифуг), магнитных сепараторов (патронов), применяемых в сочетании каждого из них или группы с отстойниками. Указанные устройства входят составной частью в систему циркуляции СОЖ и в комплексе, например, магнитный сепаратор – отстойник – приемный сетчатый фильтр – гидроциклон обеспечивают очистку на 95...98 % до дисперсности частиц 10...15 мкм.

Различные варианты индивидуальных, групповых и централизованных систем применения СОЖ рассмотрены в работе [8]. На рисунке 1 приведена схема централизованной системы очистки СОЖ.

Как видно из рисунка, при циркуляции СОЖ выделение примесей возможно не только в отстойных зонах бака 4 и на устройстве 3, но и в приемных воронках, сборных каналах и колодцах. Места накопления примесей могут явиться источником быстрого бактериального заражения циркулирующей

СОЖ. Кроме того, возрастают затраты, обусловленные необходимостью очистки указанных точек при каждой замене СОЖ.

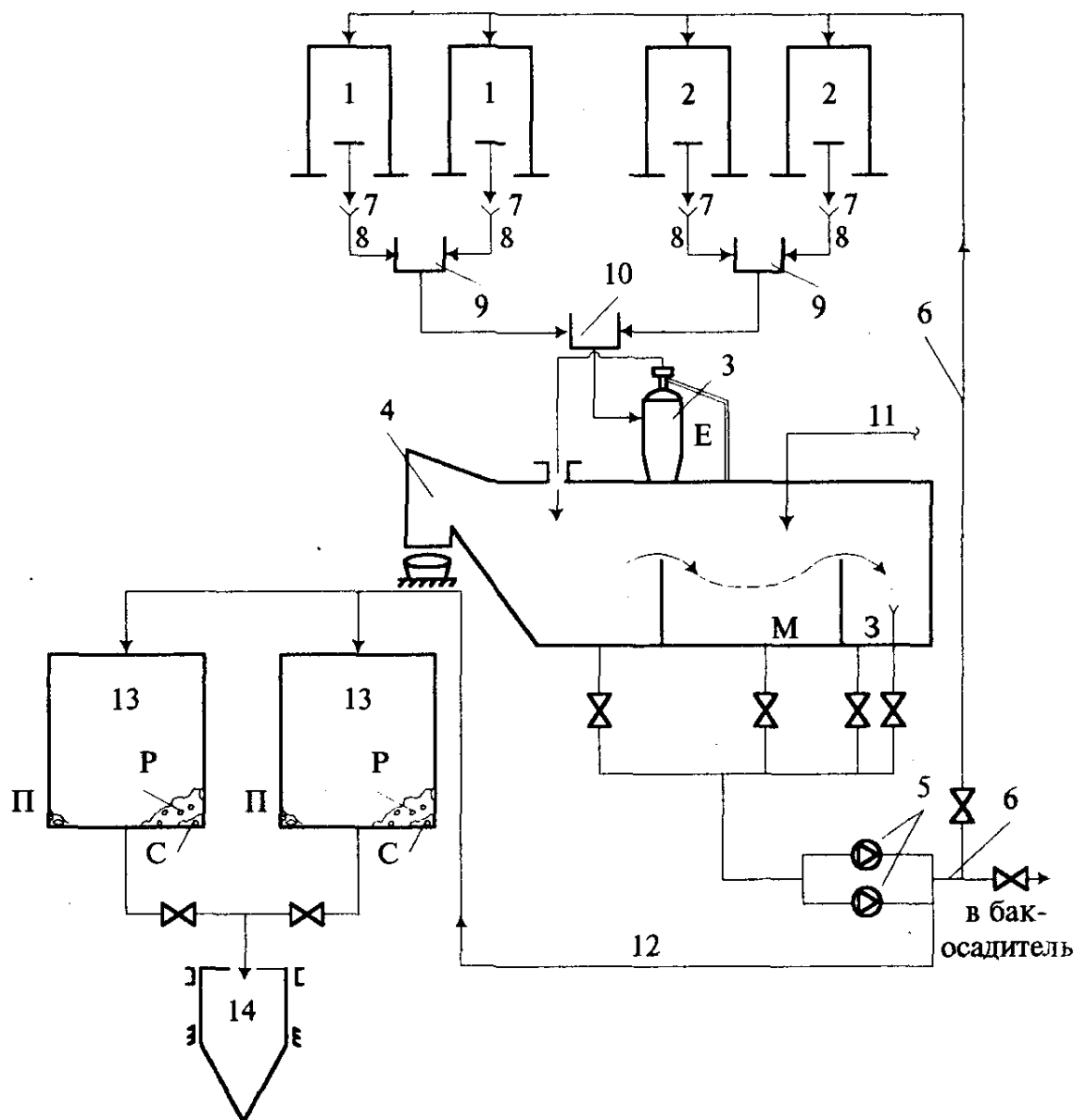


Рис. 1. Схема межоперационной очистки смазочно-охлаждающих жидкостей:
 1, 2 – группы станков; 3 – очистная установка (магнитный сепаратор, гидроциклон);
 4 – циркуляционный бак; 5 – насосы; 6 – линия подачи СОЖ к станкам;
 7 – приемные воронки; 8 – каналы; 9, 10 – сборные колодцы;
 11 – линия подачи новой порции СОЖ; 12 – линия подачи отработанных СОЖ
 на очистные сооружения; 13 – емкости-усреднители; 14 – бак-реактор
 для обработки эмульсионных сточных вод; Е, 3, П, Р, С, М – точки отбора проб
 илифовального шлама и его суспензий

Наличие примесей в СОЖ отрицательно сказывается на производительности металлорежущего оборудования, стойкости режущего инструмента, точности обработки деталей и приводит к браку по прижогам и рискам. Осо-

бенно нежелательно применение СОЖ с примесями на операциях, требующих высокое качество поверхности (шлифование, хонингование, притирка).

Период эксплуатации смазочно-охлаждающих жидкостей зависит: от количества станков на одну циркуляционную систему и их производительности, вида операции обработки и вида СОЖ, совершенства устройств для очистки и конструкций сборно-отводящих каналов, культуры производства. Причиной замены СОЖ является спонтанное бактериологическое поражение, невозможность корректировки состава и поддержания значения рН системы, появление систематической коррозии и ожогов на обрабатываемых деталях. Замена жидкости происходит с удалением (вручную) осевшего на дно установки шлама, если смазочно-охлаждающая жидкость проработала 3-4 недели, или без удаления при внезапном разложении эмульсии после 2-3-х дней ее работы. Отработанная жидкость перекачивается из установки в бак-осадитель, где происходит дополнительное отстаивание шлама и масла. Масло подвергается регенерации при условии выделения его из содовонитритных растворов. Из бака-осадителя отработанная СОЖ поступает на очистные сооружения для разрушения.

Обследование одного из отечественных подшипниковых заводов, выпускающего 90 млн.штук подшипников в год и имеющего восемь шлифовально-сборочных цехов, обслуживаемых шестью циркуляционными установками, показало, что в целом по заводу очистными установками (магнитными сепараторами, гидроциклонами) удаляется из циркулирующей СОЖ порядка 15 т/сутки шлифовального шлама. Кроме того, в отстойных зонах циркуляционных баков в целом задерживается около 12 т/сутки шлама. Весь шлифовальный шлам вывозится на заводскую свалку. Каждый шлифовально-сборочный цех в среднем использует 650 м³/час эмульсии. Анализ отечественных и зарубежных систем эксплуатации СОЖ показывает, что нестабильность технологических свойств эмульсий обусловлена несовершенством установок и устройств для их межоперационной очистки. Так, циркуляционные системы имеют застойные зоны, что вызывает загнивание СОЖ. Кроме того, не обеспечена сохранность эмульсий от посторонних загрязнений (при уборке цеха грязь может попадать в эмульсию) из-за низкой культуры рабочих-станочников, что вызывает дополнительное бактериальное заражение. Снижение эксплуатационных свойств эмульсий обуславливают и такие факторы, как постоянный контакт циркулирующей эмульсии с осевшим в установке шлифовальным шламом, несовершенство систем удаления шлама из установки, трудоемкость и длительность операций по замене СОЖ.

В связи с отмеченными недостатками циркуляционных систем, уже нашедших применение на действующих производствах, продолжаются поиски путей их усовершенствования.

В США запатентовано устройство для очистки СОЖ [13], которое имеет бак с двумя секциями для загрязненной и для чистой СОЖ. Скребковый конвейер расположен на дне первой секции и служит для удаления осадка. СОЖ из первой секции подается насосом в фильтр, расположенный над второй секцией. Фильтр представляет собой ленточный конвейер с фильтровальной бумагой, подаваемой на ленту при её движении. Отходы, осажденные на фильтровальной бумаге, отводятся во внешнее разгрузочное устройство. Для повышения эффективности очистки СОЖ из второй секции ее прокачивают через второй аналогичный фильтр.

Фильтры тонкой очистки, отделяющие от СОЖ частицы загрязнений менее 60 мкм, по структуре фильтрующей перегородки подразделяются на две группы: фильтры с цельной эластичной пористой перегородкой (фильтровальные ткани или бумага); и с намывными слоями из пылевидных материалов (диатомита, вспученного перлита, асбеста, бумажной или целлюлозной массы, синтетических полимерных волокон и др.).

По способу создания перепада давления по обе стороны фильтрующей перегородки фильтры тонкой очистки можно разделить на сливные (перепад создается давлением столба жидкости на сливе), напорные (перепад создается напором жидкостного насоса), фильтр-прессы (перепад создается внешним избыточным давлением) и вакуум-фильтры.

Комплекс очистки СОЖ в централизованных системах, используемый некоторыми фирмами ФРГ [31], предусматривает сетчатый фильтр, задерживающий крупные частицы. Далее СОЖ поступает в патронный намывной фильтр, а шлам – на ленточный фильтр-пресс. Отжатая от шлама жидкость вновь направляется в намывной фильтр. Комплекс обеспечивает улавливание частиц размером 0,5...10 мкм и работает автоматически.

Фильтр-прессы применяют для тонкой очистки СОЖ в централизованных системах.

Для очистки водных СОЖ используют автоматические полосовые ленточные фильтры фирмы “Сак” (ФРГ). Отечественным аналогом является полосовой фильтр ФП-4.

Производительность листовых и намывных фильтров в 1,2...1,5 раза, а фильтр-прессов в 1,5...2,5 раза ниже. Конструктивных разновидностей ваку-

ум-фильтров много, но наиболее распространены барабанные, дисковые и ленточные фильтры.

Установка фильтрации эмульсии при шлифовании модели УФЭШ-3000 предназначена для централизованной тонкой очистки водных СОЖ механообработки от механических загрязнений и посторонних масел. Установка имеет гидровакуумный фильтр, подпиточный бак, насосную станцию, системы аэрации, маслоудаления и автоматики.

На автомобильных заводах Японии функционируют автоматизированные линии по очистке СОЖ и обезвоживанию водно-масляных эмульсий ультрафильтрацией UF [32] в непрерывном цикле. По сравнению с традиционными установками применение UF-линий позволяет повысить концентрацию СОЖ в 20 раз и довести концентрат по масляной составляющей до 15...20%.

В производственных условиях СОЖ загрязняется маслом гидросистемы, стружкой и другими посторонними веществами. При индивидуальной системе охлаждения фирма “Henkel” (ФРГ) предложила передвижную установку для индивидуального обслуживания отдельных станков на мелких предприятиях [33]. Установка передвигается от станка к станку и быстро очищает СОЖ от постороннего масла и твердых частиц центрифугированием без остановки процесса обработки. Одновременно сокращается число бактерий в СОЖ.

Запатентованная установка [34] производит фильтрование СОЖ. Она состоит из гравитационного отстойника для удаления крупных частиц, магнитного сепаратора для задержки средних и малых частиц, насоса, подающего СОЖ из магнитного сепаратора в фильтр тонкой очистки. Центробежная очистка осуществляется в аппаратах двух типов: гидроциклонах и центрифугах [15, 33]. Гидроциклоны применяются для очистки водных СОЖ при шлифовании.

Центрифуги подразделяют на осадительные и фильтрующие. Очистку СОЖ проводят в осадительных центрифугах с тарельчатым ротором, называемых иногда тарельчатыми сепараторами. Тарельчатые сепараторы могут разделять жидкость на три фракции, что очень важно при очистке водных СОЖ. В этом случае из жидкости удаляются не только твердые загрязнения, но и посторонние масла, бактерии, коллоидные примеси. В работе [35] описана центрифуга для отделения твердых частиц от жидкости при очистке СОЖ. Центрифуга смонтирована на основании, имеет резервуар для сбора жидкой фазы с выходами для шлама и СОЖ. Внутри резервуара установлен барабан,

состоящий из непроницаемой цилиндрической, конической и фильтровальной частей. В конструкцию центрифуги входит насос, гидравлический распределитель, вибромотор для подачи СОЖ. В процессе работы центрифуги дно совершает пульсирующие колебания, смещаясь вдоль оси барабана. Изобретение направлено на уменьшение площади фильтровальной части барабана и упрощение операций монтажа при очистке и ремонте центрифуги.

Итальянская фирма предлагает системы очистки СОЖ, снабженные высокоскоростными центрифугами [34]. В статье приведены примеры промышленного применения высокоскоростного центрифугирования в системе централизованной очистки СОЖ в цехе, располагающем 52 металлорежущими станками и замкнутой системой рециркуляции СОЖ объемом 20,7 куб.м.

Годовые затраты на очистку СОЖ традиционными методами составляли 154686 долларов, после внедрения новой системы – 20329 долларов. Срок окупаемости капитальных затрат составил 4 месяца.

Из трех типов загрязнителей – механических примесей, чужеродных масел и бактерий – наибольший вред приносят чужеродные масла. Простейший способ отделения масел от эмульсии – отстаивание в эмульсионном баке, при котором масла всплывают на поверхность и откачиваются.

Недостатком способа является то, что в течение времени отстаивания бак должен быть неподвижен. В действительности в баке имеются турбулентные потоки, препятствующие отделению жидкостей.

В ламельном (пластичном) сепараторе очистка эмульсии происходит таким же образом, что и в неподвижном баке. Фирма “Vivexab Tumba” (Швеция) изготавливает ламельные сепараторы, предназначенные для отделения чужеродных масел. Шведская фирма “System 3R Mechanics” установила систему очистки эмульсий с ламельным сепаратором Vivex. Эмульсия после запуска системы не заменялась несколько лет.

В настоящее время большое внимание уделяется ресурсосберегающим технологическим процессам, поэтому отработанную СОЖ сначала следует разложить на компоненты, а затем часть из них вернуть в систему для повторного использования. Эмпирически установлено, что для обеспечения требуемого качества разделения СОЖ на концентрат и водную фазу достаточно ввести 1-3%-ный раствор $\text{CaOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Затем полученную смесь перемешать, подогреть при температуре 100°C в течение 10 минут, профильтровать или пропустить через флотатор. Полученную водную фазу можно повторно использовать при приготовлении новых СОЖ, реализуя тем самым принцип ресурсосберегающей технологии [35].

Анализ способов межоперационной очистки СОЖ показывает, что они не позволяют достичь постоянства физико-химического состава СОЖ, так как обеспечивают удаление только твердых примесей.

Главной причиной сокращения срока службы СОЖ является не изменение физико-химического состава, а микробиологическое поражение СОЖ. Микробиологическое поражение обусловлено несовершенством системы циркуляции, низким уровнем автоматизации процессов обработки, применением концентрированных растворов органических веществ. Последние являются хорошей питательной средой для развития многих бактерий и грибов. Поэтому во всех индустриально развитых странах ведутся разработки долговечных СОЖ оптимального химического состава, обеспечивающего простоту поддержания работоспособности СОЖ и отсутствие загнивания. Разрабатываются средства текущего контроля за биоцидными свойствами СОЖ. Последние с биоцидными присадками (фенолы, триазины) заменяются биостойкими СОЖ, содержащими бор, что увеличивает срок их службы.

Синтетические СОЖ, несмотря на высокую начальную стоимость, более экономичны, чем другие типы СОЖ. Синтетическая СОЖ Pular chip ionic coolam (Англия) не содержит веществ, являющихся питательной средой для микроорганизмов, поэтому срок её службы достигает 2 лет [35].

Фирмой Linil (Франция) создана гамма усовершенствованных СОЖ, в которые входят 35 чистых и 11 растворимых масел. Новые СОЖ отличаются повышенной бактерицидной стойкостью, антикоррозионными свойствами, низкой токсичностью, допускают значительное разбавление (до 2%) . Эта гамма СОЖ эффективна при точении, зубонарезании и других видах обработки сталей, чугунов и алюминиевых сплавов [36].

В ФРГ внедрены СОЖ на основе растительного масла с противозадирными присадками.

Масло отличается тем, что оно не загрязняет окружающую среду, не оказывает вредного воздействия на оператора и не оставляет трудноудаляемых осадков. СОЖ состоит из растительного масла с добавлением глицерина, сульфоната спирта жирного ряда, серы, аскорбиновой кислоты, индиго и обладает высокой противокоррозионной стойкостью .

Фирма Optima (ФРГ) разработала стабилизирующую присадку к СОЖ на базе комплексного соединения меди, а также создала так называемые совместные смазочные масла для смазки подвижных частей станков, и СОЖ, которые не содержат бактерициды, фунгициды, нитриты и отравляющие вещества типа хлора. Важным фактором, определяющим долговечность СОЖ, явля-

ется качество её очистки. С целью повышения качества СОЖ эта фирма выпускает передвижные машины, которые периодически очищают СОЖ непосредственно возле каждого станка [26].

Фирма DLC-CHEMIE (ФРГ) выпускает СОЖ BOSOL, отвечающую современным требованиям с точки зрения безопасности для биосферы, увеличения производительности и надежности обработки. СОЖ растворима в воде, биологически разлагаема, не содержит минеральных масел, кремния, хлора, нитритов и других вредных веществ. Она антикоррозионна, но не обладает клейкостью, без запаха, не пачкает, не образует эмульсии с посторонними маслами, обладает высокой прозрачностью. Концентрация зависит от условий обработки. Используется при фрезеровании, сверлении, шлифовании, точении стали, цветных металлов, различных сплавов.

В соответствии с новыми правилами СОЖ, содержащие свыше 0,5% хлора, относятся к особо опасным веществам и требуют специальных мер предосторожности при их эксплуатации и утилизации. Фирмы ФРГ предлагают СОЖ, содержащие не более 0,5% хлора, или вообще без него. Бесхлорные СОЖ обеспечивают такую же производительность, как и хлорсодержащие [23].

Однако в отечественную промышленность описанные разработки не внедрены по экономическим причинам.

Частая смена составов СОЖ увеличивает срок их службы, так как препятствует привыканию отдельных видов живых организмов к среде. Однако в отсутствие оборотной системы водоснабжения возникают осложнения с глубокой очисткой сточных вод часто меняющегося состава, так как требования к качеству воды, сбрасываемой предприятием в водоем или городской коллектор водоотведения, высоки и не всегда достигаются современными химическими и физико-химическими методами очистки.

Замена и обезвреживание 1 м³ СОЖ на подшипниковых предприятиях ФРГ составляет 500...1500 марок [24]. Таким образом, экологически приемлемые методы очистки и обезвреживания отходов СОЖ стоят столько же, сколько сама исходная СОЖ, т.е. выгоднее заниматься совершенствованием состава смазочно-охлаждающих жидкостей, чем способами их очистки.

Известно много способов очистки отработанных СОЖ, однако универсальных методов очистки не существует, в связи с чем целесообразно применение локальных установок, обезвреживающих стоки отличающихся по составу жидкостей.

4. Обезвреживание и утилизация отработанных СОЖ.

Классификация методов очистки маслоэмульсионных сточных вод

За последние 5 лет в мировой практике обезвреживания отработанных СОЖ в качестве основных методов локальной очистки наиболее активно развивались ультрафильтрация, флотация, электрофлотация, коагуляция, электрокоагуляция, центрифугирование и различные комбинированные схемы на их основе. Развиваются методы озонирования и теплообезвреживания. Несомненно, перечисленные методы в условиях переработки концентрированных сточных вод требуют проведения механической очистки отстаиванием или гидроциклонной сепарацией.

Целесообразность применения того или иного метода или их комбинации в условиях конкретного производства зависит от объемов, видов и состава обрабатываемых жидкостей, концентрации загрязнений, необходимой степени очистки, требований к повторному использованию очищенных вод.

Все СОЖ в зависимости от типа содержащихся в них эмульгаторов подразделяют на три группы:

- 1) СОЖ, содержащие ионогенные эмульгаторы;
- 2) СОЖ, содержащие неионогенные эмульгаторы;
- 3) СОЖ, содержащие одновременно ионо- и неионогенные эмульгаторы.

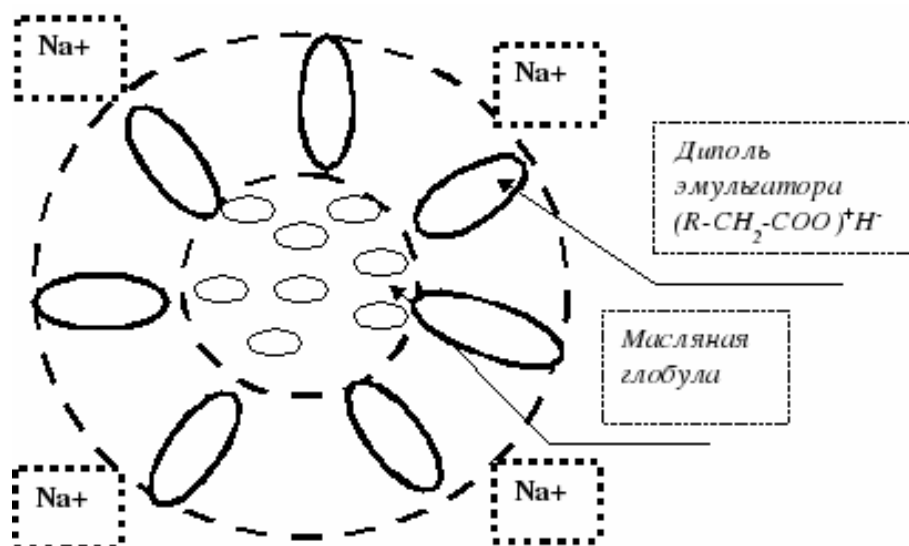


Рис. 2. Строение мицеллы эмульсола

Мицелла эмульсола, представляющего собой коллоидную систему, имеет следующее строение: ядро мицеллы состоит из мельчайших капелек масла,

окруженных анионами органических кислот, вследствие избирательной способности которых аполярная гидрофобная часть анионов эмульгатора (углеводородный радикал) ориентирована в сторону масляной глобулы, а полярная часть – в сторону дисперсной среды. Катионы щелочного металла (Na^+), которые в результате диссоциации отделились от остатка (аниона) органической кислоты, образуют плотный диффузионный слой противоионов. Таким образом, на поверхности масляных глобул образуется двойной электрический слой [7].

Эмульсол как коллоидная система устойчив при наличии некоторого избытка масла. Для того чтобы эмульсол обладал способностью самопроизвольно образовывать с водой эмульсии, необходимо, чтобы он обладал свойствами гидрофильного геля, т. е. внешней фазой в коллоидной системе должен быть концентрированный раствор мыла. Для этого эмульсолы, кроме минеральных масел и нафтенowych мыл, обязательно должны содержать некоторое количество воды. Эмульсолы, состоящие из минеральных масел и более гидрофобных мыл олеиновой кислоты, обязательно должны содержать или второе, более гидрофильное мыло, например мыло сульфокислоты, или спирт, являющийся в данном случае растворителем внешней фазы недостаточно гидрофильных мыл олеиновой кислоты. Эти компоненты эмульсолов называются стабилизаторами.

Наиболее часто применяется в промышленности первая группа эмульсий на основе эмульсолов марок Э-1(А), Э-2(Б), Э-3(В), Э-Т2, ЭГТ, ЭКС, НГЛ-206, СДМУ, Э.Т). Они представляют собой коллоидные спиртовые растворы, смешивающиеся с водой в любых пропорциях с образованием эмульсий. Вторая группа эмульсий содержит в качестве эмульгаторов ПАВ неионогенного типа, например, типа ОП, представляющего собой полиэтиленгликолевый эфир изооктилфенола, содержащий различное количество оксиэтиленовых групп. Наиболее эффективны оксиэтилированные высшие жирные кислоты, спирты, алкилфенолы, так как они не диссоциируют на ионы. Примером эмульсий второго типа являются композиции на основе эмульсолов ИХП-45Э и ИХП-130Э.

Механизм стабилизации этих эмульсионных систем можно представить следующим образом. Молекулы большинства поверхностно-активных соединений имеют линейное строение, т.е. их длина гораздо больше поперечного размера. Один конец молекулы ПАВ, состоящий из углеводородных радикалов, ориентируется в сторону масляных глобул и сорбируется на их поверхности. На другом конце молекулы находится гидрофильная группа, которая

ориентирована в сторону дисперсионной среды. Таким образом, молекулы ПАВ образуют коагуляционную пространственную сетку. При этом между частицами масляных глобул остается очень тонкая прослойка дисперсионной среды, которая препятствует сближению частиц и придает коагуляционным структурам характерные свойства: вязкость, ползучесть, прочность. Однако возникновение защитных слоев высокой прочности, обеспечивающих устойчивость эмульсий, связано не с формированием адсорбционных слоев эмульгатора самих по себе, а с образованием на границе раздела двух фаз сложных надмолекулярных структур в форме многослойных фазовых пленок.

В основе рассмотренных явлений лежит гидродинамический эффект самопроизвольной поверхностной турбулентности и конвекции, вызывающей односторонний переход углеводородной фазы в водную фазу в виде ультрамикроэмульсии. Структурированная адсорбционным слоем эмульгатора такая фазовая пленка приобретает значительную прочность и, как следствие, высокую стабилизирующую способность.

Таким образом, эмульсионные системы, стабилизированные неионогенными эмульгаторами, очень устойчивы, хотя их адсорбционные слои не обладают ярко выраженной структурно-механической прочностью.

К третьей группе относятся эмульсии, содержащие в своем составе как ионогенные, так и неионогенные органические соединения, не являющиеся эмульгаторами, но придающие эмульсии связывающие и антикоррозионные свойства (канифоль, хлорированный парафин, осерненное хлопковое масло). В качестве эмульгаторов там присутствуют калиевые мыла жирных кислот, ОП-4 (эмульсол Аквол-2), нефтяной сульфонат натрия и синтомид-5 (эмульсол Укринол-1).

Все масляные эмульсии, а второй группы в особенности, обладают большой устойчивостью. При обычном отстаивании сроком до 3 месяцев концентрация масла понижается всего на 10...20%. Срок службы эмульсий обычно не превышает одного месяца.

Итак, эмульсионные стоки – это весьма устойчивая система. Применение в целях очистки механических воздействий и тепловой обработки не может обеспечить эффективного деэмульгирования масляных эмульсий, так как не оказывает значительного воздействия на электрокинетический потенциал масляных глобул.

Все известные методы очистки маслоэмульсионных сточных вод представляют собой различные сочетания способов разрушения структуры эмуль-

сий и способов отделения деэмульгированных масел от дисперсной среды – воды.

Классификация методов очистки маслоэмульсионных сточных вод, составленная на основе обобщения отечественных и зарубежных данных в зависимости от исходного содержания масел и их физического состояния, представлена на рисунке 3.

Маслоэмульсионные сточные воды					
Отстаивание	Отстаивание	Отстаивание	Отстаивание	Отстаивание	Сорбция
Гидроциклонирование	Реагентная коагуляция	Реагентная коагуляция	Реагентная коагуляция	Реагентная коагуляция	Мембранное разделение
Центрифугирование	Центрифугирование	Электрокоагуляция	Электрокоагуляция	Электрокоагуляция	Окисление (озонирование)
Флотация	Флотация	Флотация	Флотация Сорбция	Фильтрование Сорбция	
	Сжигание при невозможности утилизации и регенерации				
Состояние					
Взвешенное	Эмульгированное				Растворенное
Концентрация масел					
<60000 мг/л	>2000 мг/л	>1000 мг/л	>500 мг/л	<500 мг.л	<100 мг/л

Рис. 3. Классификация основных методов очистки маслоэмульсионных сточных вод

Седиментационные способы основаны на разделении эмульсий отстаиванием. Продолжительность отстаивания 6...24 часа.

Механические способы основаны на разделении фаз эмульсий в центробежных силовых полях (чаще в центрифугах).

В процессе центрифугирования под действием центробежных сил при большой частоте вращения (фактор разделения не менее 7250) происходит разрушение коллоидного раствора, и частицы, имеющие меньшую плотность (масло), отделяются от основной водной среды. Для облегчения этого процесса следует удалить гидратную оболочку с поверхности мицелл, что делают путем добавки к эмульсии кислоты. При наличии центрифуг в кислотостойком исполнении процесс ведут в одну ступень: эмульсию подкисляют до $\text{pH} = 1 \dots 2$, после чего под действием центробежных сил она разрушается и полностью разделяется. С использованием обычных центрифуг процесс ведут в две стадии: эмульсию подкисляют до $\text{pH} = 7$ и обрабатывают в центрифуге, в результате чего удаляется до 80% масла. Оставшуюся нефтесодержащую жидкость доочищают путем флотации или каким-либо другим методом.

Реагентные способы заключаются в разрушении структуры эмульсий химическими веществами – деэмульгаторами. В качестве последних используют растворы кислот (соляной, серной) и соли (фосфат алюминия, хлориды кальция, магния), а в качестве коагулянтов используют сульфат и гидроокись алюминия, хлорное железо. Дозы реагентов достигают 7...8 г/л.

Недостатки реагентных способов разрушения эмульсий: кислая реакция очищенной воды из-за введения в эмульсию кислот и необходимость в проведении ее нейтрализации щелочью, загрязнение масляной фазы и осадка продуктами взаимодействия кислоты с компонентами эмульсии и затруднение вследствие этого их утилизации; необходимость применения аппаратуры и трубопроводов из кислотостойких материалов и др. Эти недостатки столь существенны, что в последние годы практикуют введение в эмульсию только ограниченного количества реагентов в целях применения других способов разрушения.

Электрохимические способы (электрокоагуляция, электрофлотация) заключаются в электролизе эмульсии с применением стальных или алюминиевых анодов. Переходящие в раствор ионы железа или алюминия превращаются в гидроокиси, сорбирующие на своей поверхности частички масла. Степень разделения масляных и водных фаз 80...95%. Преимущества способов – универсальность, простота обслуживания установок, возможность автоматизации, образование плотного малозагрязненного осадка. Способы пригодны для очистки эмульсионных стоков и для утилизации отдельного масла [7].

Метод электрокоагуляции почти не требует затрат реагентов, но потребляет значительное количество электроэнергии, а также металлов. Небольшое количество реагентов расходуется только на установление определенного значения pH обрабатываемой эмульсии. Материальные затраты при этом методе примерно такие же, как и при методе напорной флотации, однако он требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Метод связан также с частой заменой электродов, необходимостью их периодической очистки от зарастания гидроксидом металла и отложений масла. Часто происходят пробой электродов, в результате чего они выходят из строя.

В последние годы предложены сорбционные способы очистки отработанных эмульсий на активированных углях, гидрофильных глинах, силикагелях. Известен способ “обезмасливания” эмульсии дешевыми природными энергетическими некоксующимися углями, применяемыми для сжигания в котельных заводах. Некоторые сорта углей обладают высокой пористостью и обеспечивают получение из сильно загрязненной эмульсии технически чистой воды, пригодной для повторного использования или сбрасывания в водоемы. Замена синтетических сорбентов природными углями снижает стоимость очистки стоков в 20...30 раз. Для очистки 10...15 м³ отработанных эмульсий требуется около 100 кг углей. Преимущество способа – попутная утилизация масляной фазы эмульсии, которая при оседании в порах углей значительно увеличивает их топливную калорийность. Очистку эмульсий можно проводить в обычных напорных или каркасно-насыпных фильтрах.

Мембранные способы основаны на разделении эмульсий фильтрованием через полупроницаемые мембраны, пропускающие воду и задерживающие растворенные и эмульгированные частицы. Известны три метода мембранного разделения – ультрафильтрация, обратный осмос (гиперфильтрация) и микрофильтрация. Они имеют много общего (материал мембраны, конструкция установок, схема разделения), а отличаются пористостью мембран и механизмом процесса. Мембраны изготавливают из ацетатцеллюлозы и других полимерных материалов. В последнее время мембраны изготавливают в виде полимерных трубок диаметром 50...200 мкм, которые выдерживают высокое давление и не требуют поддерживающих дренажных устройств. Основными преимуществами мембранного разделения эмульсии являются компактность, низкая стоимость установок, высокие производительность и качество разделения фаз, малая энергоемкость. После разделения воду можно использовать для технических и хозяйственно-бытовых нужд.

По зарубежным данным, благодаря вторичному использованию отделенного масла, эксплуатационные расходы на больших ультрафильтрационных установках сводятся к нулю. Недостаток мембранных методов – необходимость в тонкой очистке эмульсии от механических примесей. Важнейшие преимущества мембранного разделения делают его наиболее прогрессивным для обезвреживания небольшого количества эмульсии.

Исследования по очистке отработанных эмульсий ультрафильтрационным способом ведутся на отечественных полупроницаемых мембранах МГА-95 и УАМ-500. Положительные результаты получены при очистке СОЖ на основе эмульсолов повышенной устойчивости (типа АКВОЛ). Для ультрафильтрации применялись мембраны УАМ различной пористости (50, 150, 200 и 300). Конструкция установки подобна фильтр-прессу. В то же время метод обратного осмоса для эмульсола типа АКВОЛ, испытанный на стендовой установке с ацетилцеллюлозными мембранами МГА-95, признан неудовлетворительным из-за отсутствия эффективного способа восстановления разделяющей способности мембран.

Описание параметров процессов ультрафильтрации и обратного осмоса встречается редко. Для проведения процессов необходимо знать влияние продолжительности работы на производительность и разделяющую способность мембран, а также влияние характеристик и рабочего давления на продолжительность эксплуатации мембран, способы регенерации и очистки мембран. Фактором, сдерживающим широкое применение этого способа, является также дефицит высококачественных мембран отечественного производства.

Термические способы – упаривание, дистилляция, вымораживание – позволяют разделить эмульсию на практически чистую воду (конденсат) и сгущенный масляный осадок, пригодный для утилизации. Эти способы получили распространение. Отработанная масляная эмульсия в установках огневого способа обезвреживания контактирует с продуктами сгорания газообразного или жидкого топлива. В результате сгорания в атмосферу попадают CO , CO_2 , SO_2 и пары воды. Поэтому возникает необходимость в периодическом контроле продуктов сгорания, особенно сернистого ангидрида SO_2 . ПДК сернистого ангидрида в воздухе не должна превышать $0,5 \text{ мг/м}^3$. При сгорании отработанных СОЖ в топках котлов испарившаяся из эмульсии вода повышает содержание водяного пара в продуктах сгорания и снижает температуру их точки росы. Упаренная вода конденсируется в водяном холодильнике-конденсаторе и используется повторно. Сконцентрированная масляная фаза может стать высоко-

калорийной добавкой к топливу. Недостатки – высокая энергоемкость и возможность разрушения масляной фазы при нагревании [75].

Отработанные СОЖ токсичны для микроорганизмов активного ила и могут поступать на биологические сооружения только при значительном разбавлении чистой водой. Так, эмульсионную отработанную СОЖ Укринол-1 можно подвергать биологической очистке только после разбавления в 200 раз, полусинтетическую Аквол-11 – в 500 раз, синтетические Укринол-12 – в 2000 раз, Аквол-10 – в 200 раз. Биологические способы очистки следует рассматривать как доочистку водной фазы, полученной в результате переработки эмульсий механическими и физико-химическими способами. Степень биологической доочистки зависит от присутствия в очищенном стоке эмульгаторов, минеральных солей, остатков мономеров и других компонентов. Эмульгаторы являются основными загрязняющими компонентами, определяющими величину нагрузки на биологические окислители. Перспективными по биоразлагаемости эмульгаторами из анионоактивных ПАВ признаны алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты с неразветвленной боковой алкильной цепью, из неионогенных ПАВ – синтанол ДС-10Е [33]. Отдельные ПАВ и другие компоненты исследовались не только как индивидуальные загрязнения биологически очищаемой воды, но и в составе реальных стоков (табл. 3).

Таблица 3

Показатели биологической разлагаемости компонентов эмульсионных сточных вод

Исследуемое вещество	ХПК, мг л	БПК ₅ , мг л	БПК ₂₀ , мг л	$\frac{\text{БПК}_{20}}{\text{ХПК}}$	ПДК для аэротен- ка-сме- сителя, мг/л
Алкилсульфонат “волгонат”	1,60	0,70	1,20	0,75	125
Сульфонол НП-3 (горловский)	1,23	0,04	0,73	0,60	-
Сульфонол НП-3 (сумгаитский)	2,67	0,45	0,45	0,17	-
Синтанол ДС-10	1,9	0,52	1,57	0,83	50
Триэтаноламин	1,4	0,4	0,8	0,57	300

Заметное влияние на процессы биodeградации различных органических примесей оказывают минеральные соли, присутствующие в стоке. Установлено, что добавление солей к растворам ПАВ влияет на ассоциативную способность их молекул и соответственно на способность к биodeградации. В присутствии хлорида и сульфата натрия (до 1,5 г/л) процессы биоразложения

ПАВ стимулируются; в то же время хлориды кальция и магния замедляют процесс.

Сточные воды, содержащие соли нефтяных сульфокислот, неионогенные ПАВ, нельзя очистить биологическим методом. Это связано с тем, что поверхностно-активные вещества являются ядами для биоценоза, практически не окисляются, снижают соотношение биологической потребности кислорода и окисляемости, замедляют рост активного ила и тормозят процесс нитрификации, вызывают образование обильной устойчивой пены. Аэротенки могут работать в устойчивом режиме при содержании ОП-7, ОП-10, алкиларилсульфатов и сульфонатов не более 10 мг/л. Очистка жидких отходов упариванием также затруднена в присутствии ПАВ из-за обильного пенообразования, что затрудняет работу дистилляционных установок, а при переходе пены в конденсат приводит к уносу загрязнений. Эффективность этого метода очистки увеличивается в 100 и более раз после предварительного удаления ПАВ.

Пептизирующее солубилизирующее воздействие ПАВ и их химическое сродство к осадкам снижают эффективность очистки сточных вод коагуляцией и химическим осаждением и вызывают появление дополнительной трудноосаждаемой взвеси. Так, в присутствии в сточных водах 100 мг/л алкиларилсульфонатов или алкиларилсульфатов содержание взвешенных частиц увеличивается на 22...40 мг/л. Они практически не осаждаются и не отфильтровываются. ПАВ способны образовывать, кроме того, комплексные соединения, способствуют образованию объемных и труднообезвоживаемых осадков, что дополнительно вызывает снижение эффективности химических методов очистки, увеличение стоимости захоронения твердых и шламовых отходов.

ПАВ, присутствующие в отработанных СОЖ, препятствуют обессоливанию сточных вод методом ионного обмена и электродиализа. В результате экранирования пор ионообменных смол большими по размерам гидрофобными частями ПАВ уменьшается обменная емкость ионообменных смол. Из-за солубилизирующего воздействия ПАВ уменьшается механическая прочность ионитов. Это приводит к их безвозвратным потерям, особенно при регенерации.

По способности к биологической окислительной деструкции, оцениваемой по количеству и характеру потребления кислорода микроорганизмами, развивающимися в среде, содержащей ПАВ, т.е. по БПК, ПАВ разделяются на: биологически мягкие, промежуточные, биологически жесткие (табл. 4).

Характеристика ПАВ по степени их биораспада (примеры)

ПАВ		
биологически мягкие	промежуточные	биологически жесткие
Анионоактивные		
Алкилсульфаты, сульфонол НП-3	Алкилсульфонат	Сульфонол НП-1
Неионогенные		
Синтанола ДТ-7, МЦ-10, ВН-7	Синтанол ДС-10	ОП-7, ОП-10

Биологически мягкими считают вещества, в присутствии которых быстро протекает окисление, т.е. адаптированный к данному веществу активный ил поглощает кислород в количестве, пропорциональном содержанию ПАВ в воде. Биологически жесткими считают вещества, в присутствии которых активный ил не поглощает кислород. Для распада в водоемах таких ПАВ требуется более 2...3 месяцев. Промежуточными ПАВ считают вещества, когда с ростом их концентрации потребление кислорода увеличивается, но нарушается пропорциональность между биологическим потреблением кислорода и концентрацией ПАВ. Применяемые для приготовления СОЖ неионогенные ПАВ ОП-10 и ОП-7 относятся к биологически жестким. Продолжительность их распада на 80% в водоемах при концентрациях 1...5 мг/л составляет 268 суток.

Наиболее легко биохимически разлагаются анионоактивные ПАВ типа алкилсульфатов. Степень биохимического окисления алкилбензолсульфонатов зависит от длины и степени разветвленности алкильного радикала, а также места присоединения его к бензольному кольцу. Первичные алкилбензолсульфонаты с неразветвленной алкильной цепью биохимически окисляются быстро, вторичные алкилбензолсульфонаты – медленнее, третичные – практически не подвергаются биохимическому окислению. Биологическое окисление протекает тем медленнее, чем больше разветвлен алкильный радикал. С увеличением длины алкильного радикала ускоряется биологическое окисление алкилбензолсульфонатов, содержащих как прямые, так и разветвленные алкильные цепи. Эта закономерность соблюдается до длины алкильной цепи C_{14} , при дальнейшем увеличении длины цепообразные связи нарушаются. Снижение способности ПАВ к биологическому окислению с увеличением разветвленности алкильных радикалов характерно и для других групп анионоактивных ПАВ.

Биологическая очистка сточных вод, содержащих значительное количество ПАВ, особенно биологически жестких, невозможна из-за ряда осложнений в работе биологических очистных сооружений: сильное пенообразование

при аэрации сточных вод в аэротенках, приводящее к выносу активного ила, к снижению его концентрации; сорбция значительных количеств медленно окисляющихся ПАВ на хлопьях активного ила в аэротенках и на пленке биофильтров, что приводит к превышению концентрации ПАВ в этих сооружениях, подавлению развития некоторых видов микроорганизмов и тем самым снижает степень очистки сточных вод; заметное торможение процессов нитрификации в ряде случаев. Поэтому для каждого ПАВ устанавливают его ПДК в сточных водах, поступающих на сооружения биологической очистки.

Таблица 5

ПДК поверхностно-активных веществ в сточных водах, подаваемых на биологическую очистку (по данным МГСУ)

ПАВ	ПДК мг/л	Влияние на биологическую очистку
Сульфолон НП-1	10	Вызывает торможение биохимических процессов в аэротенках; содержание НП-1 снижается на 40%.
ОП-7, ОП-10	20	Вызывает интенсивное пенообразование в аэротенке; степень распада - 55%.
Синтанол ДС-10	10	Интенсивное пенообразование, степень окисления 62%.

По выбору целесообразных методов очистки стоков подшипниковых заводов в литературе имеются определенные рекомендации, однако достаточно полной и последовательной методики такого выбора пока не разработано. Тем не менее, для обеспечения эффективной очистки сточных вод металлообрабатывающих и машиностроительных производств целесообразно их разделить на группы:

1. Концентрированные маслосодержащие сточные воды от процессов механической обработки деталей.

1.1. Стоки, содержащие нефтепродукты и эмульсии, стабилизированные ионогенными эмульгаторами,

а) включая соли карбоновых кислот;

б) включая соли сульфокислот;

в) включая смеси солей карбоновых и сульфокислот.

1.2. Стоки, содержащие эмульсии, стабилизированные неионогенными эмульгаторами.

1.3. Стоки, содержащие эмульсии, одновременно стабилизированные ионо- и неионогенными эмульгаторами.

1.4. Отработанные моющие и обезжиривающие растворы с содержанием до 0,2% эмульсола.

2. Слабо загрязненные масло- и шламосодержащие сточные воды от кузнечно-прессового, арматурного, сборочного цехов.

3. Отработанные содово-нитритные растворы от шлифовально-сборочных цехов.

Потоки (1.1, 1.2, 1.3, 1.4) представляют собой эмульсию типа “масло в воде”, но отличаются по химическому составу и степени дисперсности частиц масла. Они требуют сложной и глубокой очистки. Поток 1.1 проходит отстаивание, обработку серной кислотой при $pH = 6...6,5$, сепарацию, коагуляцию и флотацию. Для сепарации используется саморазгружающийся центробежный сепаратор УОВ-602 К-2, изготавливаемый заводом Уралхиммаш (Екатеринбург). Для флотации эмульсий может применяться флотатор типа ЦНИИ-5 или ЦНИИ-10 конструкции ЦНИИ МПС.

Для очистки потока 1.2 применяют метод электрокоагуляции (с предварительным разбавлением в 5...6 раз) или метод ультрафильтрации (при небольших расходах).

Для разрушения эмульсий, присутствующих в потоке 1.3, используется предварительная реагентная обработка кислотой и сернокислым алюминием или сернокислой медью, затем флотация.

В потоке 3 содержатся более крупные частицы масла, что позволяет их выделить по локальной технологической схеме без изменения ионного состава воды (сохранив в воде содовые компоненты) и использовать такую воду для приготовления содово-нитритных растворов. Третий поток с содержанием нитрита натрия до 8 г/л, соды до 10 г/л, бикарбоната натрия до 4 г/л может быть использован также в качестве нейтрализующего агента при очистке эмульсионных и хромсодержащих сточных вод на стадии нейтрализации.

Поток 2 подвергается механическому способу разделения в центробежном силовом поле или седиментационному методу очистки, а далее, при необходимости, реагентной очистке и используется для разбавления концентрированных потоков.

Значительного сокращения объемов сброса загрязненных сточных вод можно добиться созданием систем очистки и регенерации отработанных СОЖ с целью повторного их использования. Это даёт большую экономическую выгоду за счет снижения расхода ценных веществ.

Таким образом, для очистки отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей чаще других применяют следующие методы:

- реагентные (обработка минеральными солями и кислотами, коагулянтами и флокулянтами);
- и физико-химические (электрокоагуляция, ультрафильтрация).

Метод деэмульгирования масляных эмульсий путем коагуляции дисперсной фазы неорганическими электролитами получил широкое распространение в практике очистки сточных вод. По литературным данным, для очистки маслоэмульсионных сточных вод могут быть использованы NaCl , H_2SO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , CaO , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, взятые в отдельности или в комбинации друг с другом. Под воздействием электролитов происходит как снижение электрокинетического потенциала масляных эмульсий, так и разрушение структурно-механического барьера. Следует отметить, что многовалентные катионы способны перезаряжать масляные глобулы с образованием неустойчивой системы – обратной эмульсии, поэтому определение оптимального расхода реагентов является основой для успешного их применения. Совместное применение различных реагентов позволяет значительно повысить эффективность очистки. В литературе отмечается, что для очистки маслоэмульсионных сточных вод используется двух- и трехступенчатая их обработка реагентами.

Наиболее эффективным коагулянтом для очистку отработанных СОЖ, содержащих ионогенные эмульгаторы, является сульфат алюминия.

Технология очистки маслоэмульсионных сточных вод с помощью сульфата алюминия внедрена на московском станкостроительном производственном объединении “Красный пролетарий” и на ГПЗ-5 (г. Томск).

Ниже приведены оптимальные дозы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ для очистки отработанных СОЖ, приготовленных на основе эмульсола первой группы.

В настоящее время особое внимание уделяется сокращению и максимальному использованию различных производственных отходов, а также созданию в промышленности малоотходной технологии производства. Для очистки отработанных СОЖ можно использовать отходы ацетиленовых станций, содержащие гидроксид кальция, а также отработанные травильные растворы, содержащие H_2SO_4 и FeSO_4 , или HCl и FeCl_2 . Способ очистки отработанных СОЖ на основе эмульсолов марки Э-1 (А), Э-2 (Б), Э-3 (В) с помощью серной кислоты (доза H_2SO_4 3 - 5 г/л) и отходов ацетиленовой станции (доза активного оксида кальция 1 г/л) внедрен на головном заводе ПО “АвтоУАЗ” (г. Ульяновск). Содержание эфироивлекаемых веществ в обработанной жидкости, имеющей величину $\text{pH}=7$, в среднем составляет 170 - 220 мг/л. Технико-экономические расчеты показывают, что при химическом методе очистки маслоэмульсионных сточных вод затраты на реагенты составляют от 30 до 70% всех эксплуатационных затрат, поэтому применение для очистки раз-

личных производственных отходов значительно снижает эксплуатационные затраты.

Известен способ очистки маслоэмульсионных сточных вод путем введения реагента с последующим перемешиванием, отстаиванием и удалением верхнего масляного слоя.

Недостатком известного способа является то, что при использовании в качестве реагента натриевых мыл низкомолекулярных синтетических жирных кислот происходит выпадение в осадок всех неорганических примесей сточных вод, что исключает возможность выделения поверхностно-активных веществ с целью их дальнейшего использования. Кроме того, верхний масляный слой содержит примеси, в связи с чем для его повторного использования в СОЖ необходима регенерация.

Известен также способ очистки маслоэмульсионных сточных вод, включающий их обработку минеральной кислотой до pH 2,0-5,5, введение окислительного реагента с последующим перемешиванием, отстаиванием и удалением верхнего маслянистого слоя.

Недостатками данного способа являются большой расход кислоты и низкое качество выделенного масла.

Нашёл применение также способ очистки маслоэмульсионных сточных вод, включающий их обработку минеральной кислотой до pH 4,0-6,8, введение перманганата калия с последующим перемешиванием, отстаиванием и удалением верхнего масляного слоя.

Недостатком способа является то, что при обработке перманганатом калия происходит не только окисление предельных углеводородов до CO_2 и H_2O (как в случае с любым металлом переменной валентности, например хромом Cr^{+6}), но образуются устойчивые структуры – находящиеся в масляной фракции металлоорганические комплексы, являющиеся соединениями восстановленного частично марганца (из Mn^{+7} до Mn^{+4}) с ароматическими соединениями, имеющими в качестве заместителя алкильный радикал, что является балластом, и такое масло непригодно для дальнейшего использования при приготовлении СОЖ, так как ухудшаются физико-технические характеристики масла – вязкость и температура вспышки.

Кроме того, в процессе окисления и разложения эмульсии перманганатом калия происходит загрязнение сточной воды ионами калия и марганца, которые соединяются с компонентами ПАВ, что не позволяет повторно использовать сточную воду в качестве смазочно-охлаждающей жидкости.

5. Изучение возможности повторного использования очищенной сточной воды для приготовления СОЖ

В данном случае исследовалась возможность повторного использования сточной воды с ПАВ и масла для приготовления СОЖ. Для этого в известном и описанном выше способе очистки маслоэмульсионных сточных вод, включающем обработку их минеральной кислотой до pH 4-6,8, введение окислительного реагента с последующим перемешиванием, отстаиванием и удалением верхнего масляного слоя, в качестве окислительного реагента использовали перекись водорода при соотношении сточной воды и перекиси водорода 1: (0,05-0,08). После удаления верхнего масляного слоя выделяли средний водноэмульсионный слой, обрабатывали его неполярным растворителем и также удаляли верхний маслянистый слой.

Итак, предлагаемый способ, разработанный в Волгоградском архитектурно-строительном университете, осуществляют следующим образом.

Очищаемую сточную воду после использования смазочно-охлаждающей жидкости, содержащую ПАВ и масла нефтяного происхождения, предварительно обрабатывают минеральной кислотой до pH 4,0-6,8, затем в воду добавляют перекись водорода H_2O_2 при соотношении сточной воды и перекиси водорода 1: (0,05-0,08) при постоянном перемешивании воздухом. Происходит окисление содержащихся в масле парафиновых фракций до CO_2 и H_2O . Реакция сопровождается выделением тепла, не требуется подогрева. При этом структура ароматических соединений остается ненарушенной.

Реагентную смесь отстаивают до разделения на фракции: масляную, водноэмульсионную и водную. После удаления масляной водной фракции производят обработку среднего водноэмульсионного слоя неполярным растворителем, например, гексаном, в количестве к объему сточной воды 1: (0,01-0,012), причем содержание гексана ниже 0,01 не обеспечит удаление всего оставшегося масла, а выше 0,012 потребует дополнительной операции по удалению из сточной воды излишков гексана. В результате слой разлагается на 2 фракции: водную с ПАВ и маслянистую, представляющую собой растворенные в гексгене ароматические соединения, что обеспечивает выделение масла из среднего слоя оставшихся эмульгированных частиц. Верхний маслянистый слой с растворенными в гексгене ароматическими соединениями удаляют в отход в силу незначительной концентрации масла, а очищенную водную фракцию с ПАВ направляют для повторного использования в СОЖ.

Пример. Очищали сточную воду с производства завода "Большевик", содержащую отработанную смазочно-охлаждающую жидкость, состоящую из эмульсии марки "Экринал 1": масла нефтяного происхождения И 20-100%, смолистые 1%, взвешенные вещества 3,2%, ПАВ 25%, представляющие собой сульфаниловые производные. Сточную воду обрабатывали серной кислотой с доведением рН до 5,0, а затем 30% -ной перекисью водорода в объеме 50, 60 и 80 г/литр при постоянном перемешивании воздухом и температуре выше 20°С. После отстаивания в отстойной колонне удаляли верхний масляный слой и сливали нижний слой водной фракции. В оставшийся средний водно-эмульсионный слой добавляли гексан или CCl_4 (четырёххлористый углерод) в количестве 10 г/л. В результате происходит разделение водоэмульсионного слоя на 2 фракции, водную с ПАВ и верхний маслянистый слой, экстрагированные в гексане эмульгаторы, т.е. обеспечивается более тонкая очистка водноэмульсионного слоя, которая составила в зависимости от объема перекиси водорода соответственно 97,5; 99; 98,6%.

Таким образом, предлагаемый способ в сравнении с известными обеспечивает очистку всего объема сточной воды с сохранением ПАВ и выделение масляной фракции без металлоорганических комплексов с возможностью их повторного использования для приготовления СОЖ. Кроме того, способ исключает операцию подогрева, так как процесс экзотермичен.

В настоящее время одним из перспективных методов очистки этого вида сточных вод является метод электрокоагуляции, разработанный харьковским отделом НИИВОДГЕО. Процесс очистки масляных эмульсий, содержащих ионогенные эмульгаторы заключается в разрушении эмульсии и коагуляции эмульгированных масел под действием продуктов электрохимического растворения алюминиевых анодов и флотацией коагулята водородом, образующимся на катодах.

Электрокинетический потенциал эмульсии, находящейся в электрическом поле, снижается, а эмульсия теряет свою устойчивость. Перешедшие в жидкую фазу ионы алюминия при рН=6-8 в межэлектродном пространстве образуют сначала коллоидный раствор, а затем, в зависимости от рН среды, макрочастицы гидроксида или основного сульфата алюминия. При рН=5 эмульгатор переходит в нерастворимую форму, что еще в большей степени способствует сорбции частиц дисперсной фазы, так как происходит снижение прочности структурно-механического барьера. При дальнейшем протекании

процесса происходит подщелачивание жидкости и весь алюминий переходит в нерастворимую форму, создавая максимум сорбционной поверхности.

Электрокоагуляционный способ рекомендуется применять для локальной очистки отработанных СОЖ, для приготовления которых были использованы эмульсолы марок Э-1 (А), Э-2 (Б), 3-3 (В), ЭТ-2 и НГЛ-205. Способ применим также для очистки отработанных СОЖ, приготовленных на эмульсолах марок Укринол-1, ЭГТ, СП-3, Аквол-2, Аквол-б, МОТ и др.

Перед электрохимической обработкой сточные воды подкисляют до $\text{pH}=5-5,5$ для снижения агрегативной устойчивости эмульсии.

В процессе электролиза величина pH сточных вод возрастает до 6,5 - 7,5. Процесс очистки сточных вод складывается из следующих технологических операций: сбор, усреднение и отстаивание сточных вод, их подкисление, электрохимическая обработка, отведение продуктов очистки, осветление отработанной воды.

Маслоэмульсионные сточные воды после усреднения и отстаивания в резервуаре с целью отделения свободного масла (последнее удаляют в масло-сборник) направляют в смеситель, где подкисляют концентрированной соляной кислотой до $\text{pH}=5-5,5$. Подкисленные сточные воды направляют в электролизер. Пенный продукт, образующийся на поверхности обрабатываемой жидкости, периодически или непрерывно удаляют в пеноприемный бак. Обработанную сточную воду осветляют в отстойнике, после чего сбрасывают в канализацию населенных пунктов (при биологической очистке сточных вод на городских канализационных очистных сооружениях достигается удаление из них остаточных количеств органических веществ).

При электролизе подкисленных сточных вод происходит электролитическое растворение алюминиевого анода и образование гидроксида алюминия, обладающего высокой коагулирующей способностью.

Очищенная вода представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, имеющую величину $\text{pH}=6,5-7,5$, величину ХПК 0,5-0,6 г/л, содержащую нефтепродуктов 25 мг/л и хлоридов 1,5 г/л (общее содержание растворенных минеральных солей 2,5 - 3 г/л).

Электролизер для очистки маслоэмульсионных сточных вод представляет собой прямоугольный стальной резервуар, футерованный изнутри винипластом или другим кислотостойким материалом. Дно электролизера имеет уклон 1:10 в сторону выпуска сточных вод. К левой торцевой стенке корпуса электролизера (выше уровня жидкости) прикреплен патрубок для подачи

сточной воды, к днищу приваривают патрубок для отвода очищенной воды. В правой торцевой стенке аппарата выше уровня жидкости располагаются два прямоугольных продольных окна: нижнее – для присоединения пеногонного лотка, верхнее – для подключения вытяжного воздуховода. На задней стенке корпуса имеются отверстия для присоединения токоподводящих шин. Пеногонный лоток расположен под углом 45° к вертикальной стенке. В верхней части корпуса электролизера (под электродами) устанавливают пеноудаляющее устройство.

Электролиз сточных вод проводят при плотности тока 80 - 120 А/м², напряжении на электродах 7 - 10 В. Продолжительность электрохимической обработки составляет 4 - 5 мин., удельный расход алюминия для удаления 1 г эмульгированного масла 0,03 г, удельный расход электроэнергии 2,5 - 3 кВт ч/м, удельный расход соляной кислоты (35%) на подкисление сточных вод 7 - 8 кг/м³.

Для обработки сточных вод возможно использование переменного электрического тока, однако в этом случае для достижения того же эффекта очистки удельный расход электроэнергии увеличивается на 40 - 50 %.

Харьковским отделом ВНИИВОДГЕО разработаны две модели электролизеров (трех- и шестисекционный).

В настоящее время установки для электрохимической очистки масло-эмульсионных сточных вод действуют на ряде машиностроительных предприятий СНГ (Минский моторный завод, Ждановский завод тяжелого машиностроения, завод сельскохозяйственных машин (г. Белая Церковь)).

Институтом “Харьковский Водоканалпроект” разработаны типовые проектные решения установок “Комплект оборудования для электрокоагуляционной обработки смазочно-охлаждающих жидкостей производительностью 5 - 10 м³/сут.»

В Харьковском политехническом институте М. М. Назаряном разработан аппарат колонного типа для очистки концентрированных маслосодержащих сточных вод с помощью коагулянта – гидроксида алюминия, получаемого путем электролитического растворения алюминиевых анодов в электродной камере аппарата. Полученная суспензия гидроксида алюминия смешивается со сточными водами в реакционной камере, а образовавшийся осадок отделяется от жидкой фазы во флотационной и отстойной камерах. Установка подобного типа действует на головном заводе Харьковского ПО “Серп и молот”.

Для очистки маслоэмульсионных стоков успешно применяется метод реагентной напорной флотации. Этот метод внедрен на ГПЗ-2 (г. Москва). Очистку маслоэмульсионных сточных вод проводят по следующей схеме: сточная вода поступает в отстойник-накопитель, где происходит выделение механических примесей и свободных масел, а затем в этой же емкости производится нейтрализация жидкости серной кислотой до $pH=7-8$. Нейтрализованная сточная вода поступает во флотатор, куда одновременно подается раствор сернокислого алюминия. Образующаяся в процессе напорной флотации пена собирается и направляется в пеносборник.

Величина потенциала эмульсионных систем, содержащих неионогенные эмульгаторы, недостаточна для их высокой стабильности, а их адсорбционные слои не обладают высокой структурно-механической прочностью, поэтому применение коагулянтов для очистки подобных сточных вод малоэффективно.

Одним из перспективных методов очистки этих сточных вод является метод ультрафильтрации. Возможность его применения показана в исследованиях, проведенных во НИИВОДГЕО на аппарате типа фильтр-пресс с использованием ультрафильтрационных мембран марок УАМ-500, УАМ-200, УАМ-150, УАМ-50 (цифра обозначает средний диаметр пор мембраны в Ангстрем).

Установлено, что производительность ультрафильтратов по пермеату практически одинакова для всех марок мембран ($10 \text{ л/ (сут-м}^2\text{)}$). Содержание масла в очищаемой жидкости может быть снижено до $8 - 10 \text{ мг/л}$. Степень концентрирования фильтруемой эмульсии зависит от ее стойкости: наиболее стойкие эмульсии, например приготовленные на основе эмульсола ИХП, можно концентрировать до содержания масел 500 г/л .

Недостатком этого метода является малая производительность ультрафильтров, что значительно сдерживает его широкое применение. Для повышения производительности ультрафильтров целесообразно применять их промывку растворами поверхностно-активных веществ (например, 6%-ным раствором препарата Лабомид-161). Такую промывку следует проводить через $150 - 200 \text{ ч}$ работы установки, при этом производительность мембран повышается в $2 - 3$ раза.

В НИИВОДГЕО проведены также исследования метода ультрафильтрации с использованием в качестве фильтрующего элемента фрагментов трубчатых модулей из фторопласта типа БТУ с диаметром пор $500 \text{ \AA}$ (50 нм). По-

лученные результаты показали, что для реального диапазона концентраций масел в отработанных СОЖ (10 - 25 г/л) производительность мембран и величина ХПК пермеата практически не зависят от исходной концентрации масел в сточной воде. При этом конечная ХПК очищенной жидкости не зависит также от времени работы установки и составляет 100 - 150 мг*О/л. Проницаемость мембран составляет 10 - 15 л/ (м² ч).

Как следует из приведенного обзора, в разработке эффективных методов очистки концентрированных маслосодержащих сточных вод в последние годы достигнуты определенные успехи. Построены и введены в постоянную эксплуатацию установки по очистке маслосодержащих сточных вод методами коагуляции, электрокоагуляции, реагентной напорной флотации.

6. Задачи исследований процессов очистки маслоэмульсионных сточных вод на основе ресурсосберегающего принципа

Необходимость решения проблем повторного использования воды для приготовления СОЖ на металлообрабатывающих предприятиях, утилизации отходов шлифовального производства на примере шлифовальных шламов и поиска путей регенерации соединений железа из них с целью очистки сточных вод позволили составить программу исследований по изысканию экономической и эффективной технологии подготовки и использования отходов. В связи с этим в настоящей работе поставлены и решены следующие задачи:

1. Изучение процесса разделения эмульсий на ультрафильтрационной установке
2. Изучение влияния повторно используемой очищенной сточной воды на функциональные, эксплуатационные и санитарно-гигиенические свойства СОЖ.
3. Обоснование требований к качеству воды, повторно используемой для приготовления смазочно-охлаждающих жидкостей.
4. Разработка технологической схемы очистки сточных вод металлообрабатывающего предприятия по ресурсосберегающему принципу: отказ от использования товарных реагентов и замена их отходами собственного предприятия, утилизация всех видов нефтеотходов, попутное получение новых видов реагентов и коагулянтов, годных для применения как на собственные нужды, так и в других отраслях промышленности.
5. Изучение процесса очистки эмульсионных сточных вод с применением коагулянта, полученного из шлифовального шлама.

Для решения поставленных задач, подтверждения реальной возможности сделанных предположений и внедрения результатов исследований необходимо провести комплексный эксперимент в условиях реального производства. С этой целью был выбран один из цехов – цех охлаждающих жидкостей (ЦОЖ) на современном отечественном заводе по производству подшипников.

7. Разделение эмульсий на ультрафильтрационной установке

Отработанная эмульсия, т.е. эмульсия с истекшим сроком эксплуатации, утратившая свои функциональные и эксплуатационные свойства, нуждается в разложении и утилизации.

Основной принцип метода разделения на ультрафильтрационной установке состоит в том, что подлежащая разделению эмульсия подаётся в циркуляционном режиме при определённой скорости и под гидравлическим напором через мембраны (ультрафильтрационный материал, обладающий селективной способностью по отношению к заданным ингредиентам). После отделения фильтрата в мембранах содержание воды в сгущенной эмульсии (нестабильная эмульсия, которая разделяется отстаиванием, образуя две фазы: одна с большим содержанием масла, другая с большим содержанием воды) составляет 70-80%. Содержание воды в масляной фракции после отстаивания сгущенной эмульсии составляет 30-40%.

Рассмотрим более подробно процесс разделения смазочно-охлаждающих жидкостей (далее по тексту СОЖ) методом ультрафильтрации.

Отработанная эмульсия из циркуляционных установок подачи СОЖ сбрасывается в ёмкость-накопитель, откуда перекачивается подающим насосом в резервуар для сгущения отработанной СОЖ. Для поддержания определённого уровня эмульсии в резервуаре необходим постоянный визуальный контроль.

Установка для утилизации отработанной СОЖ работает в трёх режимах:

- разделение;
- промывка;
- откачка.

После заполнения резервуара включается в работу насос для подачи эмульсии в систему ультрафильтрационных мембран. Медленным открыванием задвижки, стоящей на входе в мембрану, давление регулируется таким образом, чтобы оно было в пределах:

- на входе в мембраны: 2,5-3 атмосфер;
- на выходе из мембран: 0,5-0,6 атмосфер.

Эмульсия по замкнутой системе возвращается в резервуар для сгущения отработанной СОЖ. Полученный в результате ультрафильтрации фильтрат отводится и утилизируется на очистных сооружениях промстоков.

При содержании масла в сгущенной эмульсии 20-30% СОЖ перекачивается в ёмкость разделения эмульсии. В процессе отстаивания в данном резервуаре сгущенная эмульсия разделяется на две фазы:

- вода;
- масло.

Фаза определяется визуальным контролем: водная фаза – светлая, масляная – тёмная.

Водная фаза перекачивается насосом в резервуар для сгущения отработанной СОЖ, туда же подается и отработанная СОЖ из емкости-накопителя. Затем сгущенная эмульсия отправляется в систему мембран для разделения (процесс повторяется).

После откачки водной фазы в резервуар сгущения, масляная фаза перекачивается в емкость для сбора масляной фракции, а оттуда – на участок регенерации масел.

После перекачки сгущенной эмульсии из резервуара сгущения отработанной СОЖ в резервуар разделения сгущенной эмульсии производят промывку мембран.

Промывка закончена, если производительность выделения фильтрата составит 500 л/час.

В процессе работы установки нами были взяты пробы фильтрата и проведён его анализ. Данные приведены в таблице 6.

Таблица 6

**Анализ фильтрата, полученного в результате
ультрафильтрационной очистки эмульсии**

№	Ингредиенты	Концентрация, мг/дм ³
1	2	3
1	РН	12
2	Сульфаты	961,3
3	Нефтепродукты	21,5
4	Железо	1,02
5	Нитраты	3,54
6	Нитриты	-
7	Азот аммонийный	15,71
8	Хром шестивалентный	2
9	Фосфаты	2,2
10	СПАВ	3,18

В результате разложения эмульсий на ультрафильтрационной установке происходит утилизация отработанной СОЖ.

8. Экспериментальные исследования по применению повторно используемой очищенной сточной воды для приготовления смазочно-охлаждающих жидкостей

8.1. Общая методика исследований

Разработана следующая методика исследований:

1. Исследование функциональных и эксплуатационных свойств СОЖ, приготовленных на следующих видах растворителей: дистиллированная вода (лабораторный эксперимент), вода по ГОСТ 2874-82, смесь очищенных промышленных сточных вод (лабораторный и производственный эксперимент). Сравнительный анализ исследуемых СОЖ, оценка степени влияния примесей, содержащихся в повторно используемых очищенных сточных водах, на свойства СОЖ. Возможности применения оборотной и повторно используемой воды в процессах приготовления следующих, наиболее распространенных в подшипниковой промышленности, видов СОЖ: содовонитритного и спецводного растворов, эмульсии ЭГТ, Т, ИХП-45Э оценивались по изменению функциональных и эксплуатационных свойств исследуемых видов СОЖ в процессе эксплуатации на станках типа ЗІЭІА, СІВ-3В, СІВ-3Е, 1А29С-6 с индивидуальным охлаждением, изучалось влияние исследуемых СОЖ на качество выпускаемой продукции и определялись органолептические и общесанитарные показатели воды и СОЖ на ее основе согласно методическим указаниям № 2285-81 Минздрава СССР, а также по методике [10].

2. Разработка технологической схемы очистки сточных вод металлообрабатывающего предприятия по ресурсосберегающему принципу: отказ от использования товарных реагентов и замена их отходами собственного предприятия, утилизация всех видов нефтеотходов, попутное получение новых видов реагентов и коагулянтов, годных для применения как на собственные нужды, так и в других отраслях промышленности, применение технического водооборота.

3. Исследование состава, свойств шлифовального шлама и возможности его применения в процессах очистки эмульсионных сточных вод.

Изучение физико-химического состава, структуры шлифовального шлама и кинетики реакции его взаимодействия с серной кислотой.

Оценка восстановительной способности натуральных образцов шлифовального шлама, выделенных из следующих видов отработанных СОЖ: содово-нитритный и спецводный растворы, водный раствор ингибитора М-І, эмульсии ИХП-45Э, ЭГТ, "Синтал-2", ВНИИНП-ІІ7Т.

Исследование возможности получения из шлифовального шлама коагулянта и использование последнего при очистке эмульсионных сточных вод (лабораторный и промышленный эксперименты). Определение необходимых для очистки эмульсионных сточных вод доз коагулянта.

8.2. Изучение состава смазочно-охлаждающих жидкостей в процессе их эксплуатации

Оценка степени загрязненности сточных вод, как правило, производится такими показателями как ХПК, сухой и прокаленный остатки, взвешенные вещества, нефтепродукты. Хотя указанные показатели и характеризуют наличие в водах загрязнений и остатков исходной технической среды, однако они не используются технологами и разработчиками новых видов СОЖ при изучении свойств рабочих жидкостей на стадии их приготовления и эксплуатации. Проектированием технологий очистки сточных вод и технологий приготовления и эксплуатации СОЖ обычно занимаются разные проектные организации, показатели оценки качества жидкостей для которых также неодинаковы. Единые показатели оценки качества СОЖ, воды для их приготовления и отработанных жидкостей в нормативной литературе отсутствуют. Для оценки влияния примесей, присутствующих в водной основе СОЖ, на качество СОЖ выполнен такой эксперимент. Были приготовлены разные виды СОЖ на основе дистиллированной воды, чтобы исключить привнесение в СОЖ солей и примесей. Концентрации компонентов, вводимых в СОЖ при их приготовлении, соответствовали рекомендованным для производства: для содово-нитритного раствора – нитрита натрия 6 г/л, соды 8 г/л; для ортофосфатного раствора – нитрита натрия 3 г/л; для эмульсии ЭГТ – нитрита натрия и соды по 3 г/л, эмульсола 3 г/л; для эмульсии Т – нитрита натрия 3 г/л, эмульсола 3 г/л; для эмульсии ИХП - 45Э – нитрита натрия 2 г/л, эмульсола 9 г/л. Анализ приготовленных растворов СОЖ показал, что даже хорошо растворимые технические соли NaNO_2 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 содержат более 65 мг/л нерастворимых в воде веществ. Содержание хлор-, сульфат-ионов железа в

самых компонентах СОЖ выше принимаемых для воды ограничений. Следовательно, содержание примесей в технических продуктах, используемых для приготовления СОЖ, по величине больше значений требуемых показателей по этим примесям к технической воде. В процессе эксплуатации СОЖ количество примесей в них увеличивается.

В таблицах 7, 8 дана оценка изменения качества эксплуатируемых в производстве СОЖ.

Например, при использовании в шлифовально-сборочном цехе содово-нитритного раствора за 26 суток содержание в нем эмульгированных нефтепродуктов и взвешенных веществ соответственно возросло на 131% и 69%. При этом значения сухого и прокаленного остатков увеличились соответственно на 34% и 18%. Основная часть солей СОЖ теряется вместе со шламом в циркуляционных баках (см. рис. 1) и остается на поверхностях деталей.

Таблица 7

Изменение состава СОЖ в процессе эксплуатации

Виды СОЖ	Продолжительность цикла эксплуатации сутки	% потерь воды за сутки	Показатели состава СОЖ к концу цикла эксплуатации в % от начального состояния			
			Взвешенные вещества		Сухой остаток	
			начало цикла мг/л	конец цикла %	начало цикла мг/л	конец цикла %
Содово-нитритный раствор	26	6	92	169	15000	134
Содово-нитритный раствор	35	3	24	545	12940	143
Содово-нитритный раствор +ЭГТ	10	9	127	354	19220	110
Содово-нитритный раствор +ЭГТ	26	5	97	366	14140	244
ИХП-45Э	10	2	142	80	24600	129
ИХП-45Э	5	7	103	135	33980	109
ИХП-45Э	17	11	127	545	24060	104
ИХП-45Э	9	2	257	476	30880	209
T + NaNO ₂	28	5	161	422	31740	156
T + NaNO ₂	30	3	92	350	11940	123

Таблица 8

Изменение качества СОЖ в процессе эксплуатации

№ по порядку в соответствии с табл. 2.2.	Показатели состава СОЖ к концу цикла эксплуатации в % от начального состояния							
	прокаленный остаток		потери при прокаливании		ХПК		нефтепродукты	
	начало цикла, мг/л	конец цикла, %	начало цикла, мг/л	конец цикла, %	начало цикла, мг/л	конец цикла, %	начало цикла, мг/л	конец цикла, %
1.	7740	118	7260	152	4700	340	605	231
2.	7240	132	5700	155	2064	74	170	471
3.	7060	162	12160	79	60000	7	1000	140
4.	5580	294	8560	212	11280	1743	1800	144
5.	3040	416	21420	86	27160	79	4600	137
6.	2560	156	31420	105	52640	136	4500	122
7.	2060	229	22000	92	48000	58	1000	590
8.	1580	340	29300	202	50440	115	1800	100
9.	1240	108	30500	158	100880	104	3400	168
10.	2660	62	9280	112	64000	81	1000	550

Таблица 9

Результаты контроля за качеством очистки воды

Наименование показателя	Виды воды			
	Очищенные промышленные сточные воды, значения			Вода из водопровода
	минимальное	максимальное	среднее	
рН	6,8	8,4	7,6	7,6
Прозрачность, см	1,8	19,3	12,6	-
Взвешенные вещества, мг/л	9,1	1286	110,7	0
Сухой остаток, мг/л	221,3	6995,3	2603,3	300
Прокаленный остаток, мг/л	110	6168,7	3101,7	180
Потери при прокаливании, мг/л	53	2190	780	120
БПК ₅ , мг/л	9,6	413,4	102,7	-
ХПК, мг/л	54,3	477	241,7	2
Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /л	10	301,3	77,3	-
NO ₂ ⁻ , мг/л	0,06	43,3	10,8	-
Cl ⁻ , мг/л	28,7	461,7	107,7	30
SO ₄ ²⁻ , мг/л	12,6	3162	1047,6	70
Cr общ, мг/л	0,008	0,98	0,3	-
Fe общ, мг/л	0,32	3,12	1,64	0,7
ПАВ неионогенные, мг/л	0,76	3,13	2,13	0
ПАВ анионоактивные, мг/л	0,57	19,7	9,4	2,4
Нефтепродукты, мг/л	1,1	42,7	13,6	8

Анализ солей, используемых для приготовления СОЖ, показывает, что примеси, находящиеся в очищенных эмульсионных сточных водах, идентичны по ионному составу как солям СОЖ, так и продуктам распада. Сравнение характерных параметров из таблиц 7 и 8 с аналогичными для питьевой воды по СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» очищенной промышленной сточной воды одного из цехов (см. табл. 9), где проводилось производственное испытание, приводит к выводу о возможности применения для приготовления СОЖ очищенных промышленных сточных вод.

Даже недостаточно очищенные сточные воды имеют в несколько раз меньше растворимых нелетучих примесей, чем их содержится в самой простой СОЖ. Очищенные сточные воды содержат значительное количество ПАВ, что может стабилизировать СОЖ более ощутимо, чем при растворении составляющих компонентов жидкостей в воде хозяйственно-питьевого назначения. В то же время большинство ПАВ устойчивы к биологической очистке и не претерпевают глубоких превращений, если вода, содержащая ПАВ, сбрасывается в горколлектор водоотведения. Без ущерба для качества очистки сточных вод от вредных для СОЖ примесей и без дополнительных затрат можно поддерживать значение pH в очищаемых сточных водах на максимальном уровне, например, более восьми. При этом можно увеличить остаточное содержание нитритов, карбонатов, эмульгированных нефтепродуктов и тем самым сократить потребление товарных компонентов при приготовлении СОЖ. Таким образом, изучение состава СОЖ показало, что ограничения на содержание примесей в воде, используемой для приготовления жидкостей, оказались более жесткими по сравнению с содержанием их в компонентах СОЖ. В процессе эксплуатации жидкостей число примесей в них постоянно возрастает, причем на степень изменения состава СОЖ оказывает влияние характер производства. Соли СОЖ и продукты их распада по ионному составу аналогичны примесям в очищенных эмульсионных водах. Поэтому необходимо рассмотреть возможность использования последних в качестве основы СОЖ и изучить суммарное влияние примесей на функциональные и эксплуатационные свойства СОЖ.

8.3. Лабораторные исследования СОЖ, приготовленных на очищенной промышленной сточной воде

Лабораторному исследованию были подвергнуты СОЖ, приготовленные как на водопроводной воде, так и на очищенной производственной сточной воде (табл. 10), с целью получения их сравнительной оценки по основным компонентам.

Таблица 10

Характеристика очищенной сточной воды

рН	Взве- шенные вещества, мг/л	Сухой остаток, мг/л	Прокален- ный остаток, мг/л	Потери при прокалива- нии, мг/л	ХПК, мг/л	Нефте- продукты, мг/л	Приме- чание
8,4	311	1686	-	-	-	35	Вода исследо- валась на протяже- нии 6 месяцев
7,0	11	1238	1146	92	77	25	
8,3	24	2530	2394	136	229	6	
7,9	38	1652	1398	254	97	18	
7,9	132	1725	1366	359	246	48	
9,6	427	3368	2247	1121	244	195	

Кроме того, оценивалось изменение концентраций этих компонентов и значений рН во времени. Исследование проводилось следующим образом. В литровых стеклянных колбах были приготовлены СОЖ, которые в дальнейшем хранились в лаборатории цеха охлаждающих жидкостей в стационарных условиях при люминисцентном освещении (9 часов в сутки). Колбы были открыты на протяжении всего эксперимента. Перемещение СОЖ происходило только во время отбора проб на анализ. Результаты представлены в таблицах 11, 12, 13.

При взаимодействии с эмульсолом ИХП-45Э часть нерастворимых примесей очищенной сточной воды переходит в растворимое состояние. Это обусловлено способностью многофункциональных органических соединений образовывать с ионами металлов растворимые комплексные соединения.

Таблица 11

Характеристика эмульсий ИХП-45Э, ЭГТ, Т*

N	Продолжи- тельность испытаний (сутки)	pH		Процент эмульсола		NaNO ₂ , г/л		Коррозия		Внешний вид (одно- или двухфазная системы)	
		ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ
Эмульсия ИХП-45Э											
1	0	9,4	9,8	-	-	3,0	3,4	нет	нет	1	1
2	28	8,9	8,6	-	-	1,4	1,4	нет	нет	2	2
3	30	7,5	7,5	6,0	2,0	1,2	1,0	нет	нет	2	2
1	0	10,4	10,2	7,0	7,0	2,9	2,9	нет	нет	1	2
2	26	8,8	8,5	-	-	1,6	1,4	нет	нет	2	2
3	28	7,8	,0	7,0	2,0	0,8	0,8	нет	да	2	2
Эмульсия ЭГТ											
1	4	8,9	8,6	5,0	2,0	5,1	4,1	нет	нет	2	2
2	27	8,7	8,6	0,5	0,5	3,4	1,8	нет	да	2	2
1	4	8,7	8,6	4,0	1,5	4,7	3,8	нет	нет	2	2
2	27	8,7	9,5	1,0	1,0	4,0	2,4	нет	нет	2	2

Таблица 12

Характеристика эмульсии ЭГТ и содово-нитритного раствора*

N	Продолжительность испытаний (сутки)	pH		Процент эмульсола		NaNO ₂ , мг/л		Механические примеси мг/л		Коррозия		Внешний вид (одно или двух-фазная системы)		Na ₂ CO ₃ , г/л		NaHCO ₃ , г/л	
		ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ
Эмульсия ЭГТ в присутствии соды																	
1	4	-	-	3,0	2,5	6,5	6,5	-	-	нет	нет	1	1	5,3	5,7	1,2	1,7
2	27	9,8	10,3	0,5	0,5	8,4	6,3	-	-	нет	нет	1	1	28,0	28,4		

Таблица 13

Характеристика ортофосфатного раствора *

N	Продолжи- тельность испы- таний (сутки)	pH		NaNO ₂		Na ₃ PO ₄		Коррозия		Внешний вид (одно- или двухфазная сис- темы)	
		ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ	ВВ	ОВ
1	3	11,8	11,9	3,6	3,9	8,5	10,6	нет	нет	2	2
2	27	9,8	9,7	3,9	4,0	5,3	3,8	нет	нет	2	2

* В таблицах 11 – 13 приняты сокращения: ВВ - результаты применения в качестве основы СОЖ водопроводной воды, характеризующейся данными таблицы 9; ОВ - резуль-

таты применения в качестве основы СОЖ очищенной сточной воды в соответствии с таблицей 10. Прочерки в таблицах соответствуют отсутствию испытаний по показателю.

Гидроксиды хрома, алюминия и железа составляли основную массу взвешенных веществ использованной в опытах очищенной воды. В эмульсии ИХП-45Э многофункциональными соединениями являются сульфопроизводные, которые за счет взаимодействия гидроксидов с группой SO_3 , соединенной с органическим радикалом, переводят нерастворимые гидроксиды в хорошо растворимые комплексные соединения. Наличие органической и неорганической частей в соединении делают их одинаково хорошо растворимыми как в воде, так и в капельках масла, составляющих дисперсную фазу эмульсии. В конце цикла испытаний содержание эмульсола уменьшилось в 2-3,5 раза только в присутствии очищенной сточной воды. Этот факт можно объяснить именно влиянием нерастворимых гидроксидов металлов. Хорошо известно, что процесс взаимодействия с органическими соединениями протекает медленно. Поэтому только через 3-10 суток взаимодействия все водомаслорастворимые сульфопроизводные углеводороды за счет комплексообразования с гидроксидами металлов перешли из микрогетерогенной фазы в водную.

В эмульсолах ЭГТ и Т отсутствуют сульфопроизводные, поэтому механические примеси, содержащие гидроксиды, не растворяются. В такой же степени влияют на эмульсол ИХП-45Э соли водопроводной воды, изменяя количество механических примесей самих эмульсолов.

Именно взаимодействие микрогетерогенных фаз эмульсолов с водорастворимыми и нерастворимыми примесями водопроводной и очищенной сточной воды влияет на содержание мехпримесей. Как видно из таблиц 12 и 13, их содержание практически идентично количеству в очищенной сточной воде и технических солях NaNO_2 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 .

Таким образом, экспериментально обнаруженный факт уменьшения содержания механических примесей товарных эмульсолов дает основание заключить следующее. В технологических процессах обработки металлов эмульсионные СОЖ, приготовленные на очищенной сточной воде, обладают повышенными фрикционными свойствами за счет уменьшения размера масляных капель эмульсии и перевода некоторых органических соединений из категории частично растворимых в воде в хорошо растворимые.

Поскольку во всех изученных СОЖ антикоррозионной добавкой служил нитрит натрия, проанализируем поведение этого вещества.

Наибольшую скорость распада имеет нитрит натрия в эмульсии ИХП-45Э. При этом идет одновременное уменьшение рН раствора, так как

нитрит натрия окисляется с образованием более сильной азотной кислоты, дающей негидролизующиеся нитраты. Однозначных данных по влиянию очищенной сточной воды на скорость распада нитрита не наблюдается. Не обнаружена зависимость между концентрацией нитрита и коррозией металла. Однако при снижении концентрации нитрита ниже 2 г/л как в водопроводной, так и в очищенной сточной воде зафиксировано наличие коррозионных пятен на стальных пластинах.

Поведение других неорганических солей идентично для двух видов растворителей. Сравнение поведения соды в двух видах СОЖ показывает, что ее концентрация в присутствии эмульсола ЭГТ со временем не уменьшается, а возрастает примерно в 5 раз.

В связи с тем, что в специальной литературе имеются рекомендации по удалению всех примесей из воды, то есть использованию для приготовления СОЖ парового конденсата, была выполнена оценка скорости распада компонентов СОЖ в дистиллированной воде (табл. 14).

Таблица 14

**Характеристика СОЖ во времени. Растворитель -
дистиллированная вода**

Продолжительность испытания (сутки)	Измеряемый показатель	Виды СОЖ					
		Na ₃ PO ₄ + NaNO ₂	Na ₂ CO ₃ + NaNO ₂	Na ₂ CO ₃ + NaNO ₂ + ЭГТ	NaNO ₂ +ЭГТ	NaNO ₂ +Т	ИХП-45Э
0	Взвешенные вещества	71	138	241	1484	1171	540
	pH	10,8	9,1	9,3	8,0	8,0	8,8
	Внешний вид (одно- или двухфазная система)	1	1	2	2	2	1
8	NaNO ₂ г/л	4,2	8,0	9,0	7,7	5,2	3,0
	Количество фаз	1	1	2	2	2	1
19	pH	10,1	10,4	10,8	9,0	8,9	10,1
	NaNO ₂ г/л	5,5	13,0	9,0	8,0	5,0	2,6
	Количество фаз	1	1	2	2	2	2
20	pH	9,8	10,0	10,3	8,6	8,6	9,5
	% эмульсола	-	-	0,5	5,0	6,0	9,0
	NaNO ₂ г/л	6,9	13,2	8,4	6,9	7,2	2,8
	Коррозия	нет	нет	нет	нет	нет	нет
	Количество фаз	1	1	2	2	2	2
	Na ₂ CO ₃ г/л	-	14,8	30,3	-	-	-
	NaHCO ₃ г/л	-	3,9	2,2	-	-	-
	Na ₃ PO ₄ г/л	8,0	-	-	-	-	-

Однако и в дистиллированной воде обнаруживается увеличение содержания соды во времени в присутствии эмульсола ЭГТ. Следовательно, сама вода способствует выделению из эмульсола компонентов, по химическим свойствам идентичных с содой.

Полученные на трех видах воды результаты поведения компонентов СОЖ во времени показывают, что потери СОЖ связаны только с технологическим процессом. Необратимый распад эмульсий связан только с накоплением продуктов термического и микробиологического распада СОЖ.

Таким образом, проведенные лабораторные исследования подтвердили несогласованность требований к качеству воды, используемой для приготовления СОЖ, с условиями их эксплуатации. Однако без технологических испытаний невозможно оценить влияние примесей очищенной сточной воды на качество обработки поверхности, установить степень разрушения компонентов СОЖ, возможность межоперационной очистки СОЖ и обезвреживания эмульсионных сточных вод существующим методом.

8.4. Производственные испытания СОЖ, приготовленных на очищенной сточной воде

Испытания СОЖ проводились на станках типа 3191А, СИБ-3В, СИБ-3Е, СВЭАГМ, 1А290-6 с индивидуальным охлаждением. Тип станков, вид операций, тип колец, режим обработки был задан лабораторией отдела главного технолога, которая контролировала качество обработки.

Замечаний по технологическим свойствам СОЖ, приготовленных на очищенной сточной воде, и рекламаций на выпуск данного типа подшипников не поступало.

Устойчивость компонентов СОЖ была не меньше, чем их устойчивость в водопроводной воде (табл. 15).

Не нарушались ПДК водных примесей в атмосфере цеха около экспериментального станка (табл. 16).

Бактериологическое состояние таких СОЖ практически идентично СОЖ на водопроводной воде (табл. 1). Жалоб от обслуживающего персонала на появление каких-либо заболеваний кожи не было.

Учитывая качество используемой в эксперименте очищенной сточной воды, можно сделать вывод, что содержание сульфат-, хлор-ионов, общее содержание солей в воде для СОЖ может быть значительно больше, чем ранее регламентировалось. Допускаются значительные количества раствори-

мой органики, остающейся после очистки промстоков, ПАВ. Опыты показали, что нет необходимости в такой тщательной очистке промстоков при повторном их использовании для приготовления СОЖ. Основное

Таблица 15

Результаты контроля за составом СОЖ

Контролируемые показатели	Виды СОЖ				
		содово-нитритный раствор	ЭГТ на содово-нитритном растворе	ИХП-45Э	Т
Продолжительность работы, сутки	ЭС*	$\frac{=}{67}$	$\frac{11 \div 32}{18}$	$\frac{9 \div 32}{20}$	$\frac{=}{40}$
	ЦСС	$\frac{15 \div 35}{25}$	$\frac{1 \div 27}{9}$	$\frac{1 \div 26}{9}$	$\frac{5 \div 35}{21}$
Эмульсол,	ЭС	-	$\frac{0,5 \div 8,0}{3,2}$	$\frac{3,0 \div 12,0}{8,6}$	$\frac{2,5 \div 5,0}{3,2}$
	ЦСС	-	$\frac{1,5 \div 8,0}{6,1}$	$\frac{3,5 \div 17,5}{4,8}$	$\frac{1,0 \div 22,0}{5,9}$
NaNO ₂ , г/л	ЭС	$\frac{2,0 \div 19,3^{**}}{7,9}$	$\frac{2,4 \div 15,0}{6,1}$	$\frac{1,3 \div 15,0}{4,7}$	$\frac{1,3 \div 10,2}{4,0}$
	ЦСС	$\frac{2,8 \div 7,5}{5,4}$	$\frac{1,6 \div 9,0}{9,0}$	$\frac{1,3 \div 3,9}{2,9}$	$\frac{1,3 \div 5,3}{3,4}$
Na ₂ CO ₃ , г/л	ЭС	$\frac{2,3 \div 16,8}{14,4}$	$\frac{2,8 \div 20,1}{9,8}$	-	-
	ЦСС	$\frac{5,0 \div 11,5}{10,2}$	$\frac{0,0 \div 10,6}{10,1}$	-	-
NaHCO ₃ , г/л	ЭС	$\frac{2,3 \div 16,8}{5,8}$	$\frac{6,3 \div 13,4}{6,8}$	-	-
	ЦСС	$\frac{0,8 \div 6,0}{3,2}$	$\frac{2,3 \div 13,2}{5,5}$	-	-
рН	ЭС	$\frac{8,5 \div 10,8}{10,1}$	$\frac{9,1 \div 10,8}{10,1}$	$\frac{8,5 \div 10,5}{9,7}$	$\frac{9,8 \div 10,2}{9,8}$
	ЦСС	-	$\frac{8,0 \div 11,0}{9,7}$	$\frac{8,3 \div 10,0}{9,8}$	$\frac{8,7 \div 10,3}{9,5}$
Механические примеси, мг/л	ЭС	$\frac{72 \div 3393}{458}$	$\frac{9 \div 501}{99}$	$\frac{19 \div 606}{246}$	$\frac{55 \div 3436}{177}$
	ЦСС	$\frac{6 \div 660}{238}$	$\frac{44 \div 206}{84}$	$\frac{28 \div 1400}{246}$	-

* ЭС - экспериментальный станок; ЦСС - централизованное снабжение СОЖ.

** Числитель - первая цифра соответствует минимальному значению показателя, вторая - максимальному; знаменатель - средний результат.

Таблица 16

**Состояние воздушной среды вблизи экспериментальных станков
(по данным лаборатории воздушной среды завода)**

Цех, тип станка	Абразивная пыль, мг/м		Щелочь, мг/м		H ₂ S, мг/м ³		SO ₂ , мг/м	
	обнаружено	ПДК	обнаружено	ПДК	обнаружено	ПДК	обнаружено	ПДК
Шлифовально-сборочный ЛЗ-191А	<u>2,5*</u> 2,5	6	<u>0,48</u> 1,13	0,5	<u>0</u> 0	10	<u>2,00</u> 1,25	10
Шлифовально-сборочный СИБ-3В	<u>4,1</u> 5,6	6	<u>0,32</u> 0,34	0,5	<u>0</u> 0	10	<u>1,12</u> 1,12	
Шлифовально-сборочный СИБ-ЕЗ	<u>5,2</u> 5,8	6	<u>0,30</u> 0,34	0,5	<u>0</u> 0	10	<u>1,2</u> 1,2	10
Прутковно-трубных автоматов 1А290-6	-	6	<u>0,04</u> 0,04	0,5	<u>0</u> 0	10	<u>1,1</u> 1,1	10

* Числитель - значение, полученное для экспериментального станка (СОЖ приготовлена на очищенных промышленных сточных водах);

Знаменатель - значение, полученное при эксплуатации на станке СОЖ, приготовленной на водопроводной воде.

Таблица 17

Микробиологическая оценка СОЖ

Вид СОЖ	Коли-титр	Коли-индекс
Содово-нитритный раствор. Экспериментальный станок работал 30 суток.	<u>0,56*</u> более 333	<u>1800</u> менее 3
Эмульсия ЭГТ в содово-нитритном растворе. Начало испытаний.	<u>более 333</u> более 333	<u>менее 3</u> менее 3
Эмульсия ЭГТ в содово-нитритном растворе. Конец испытаний.	<u>более 333</u> более 333	<u>менее 3</u> менее 3
Эмульсия ИХП-45Э с добавкой перекиси водорода.	<u>0,004</u> более 333	<u>238000</u> менее 3

* Числитель - значение, полученное для СОЖ, приготовленных на водопроводной воде; знаменатель - то же на очищенной сточной воде.

внимание при очистке стоков следует обратить на более полное удаление взвешенных веществ, так как большие их количества приводят к сокращению срока использования СОЖ за счет заполнения циркуляционных баков осадком. Необходимо следить за значением рН воды, так как нитриты устойчивы только в нейтральной и щелочной средах.

Системы, приготовленные на очищенной сточной воде, по продолжительности работы превосходили СОЖ на водопроводной воде, что значительно сокращало расходы компонентов СОЖ. Такие системы способны работать при больших отклонениях (в обе стороны) содержания компонентов СОЖ от нормативных. Соли, находящиеся в очищенной сточной воде (сульфаты и хлориды натрия и калия), способны оказывать дополнительное консервирующее действие. Повышенное содержание солей может также препятствовать и бактериальному разложению.

Таким образом, длительные технологические испытания основных типов СОЖ, приготовленных на очищенной сточной воде с широким диапазоном колебаний состава (табл. 18.), показали целесообразность перевода цеха охлаждающих жидкостей и ему подобных на использование собственных очищенных сточных вод для приготовления СОЖ.

Таблица 18

**Качество очищенной сточной воды, использованной
для приготовления СОЖ в экспериментальных исследованиях
(по актам технологических испытаний)**

Виды контролируемых показателей	Значения показателей
рН	6,6 - 9,6
Взвешенные вещества, мг/л	4 - 533
Прозрачность, см	2,6 - 20
Сухой остаток, мг/л	227 - 5557
Прокаленный остаток, мг/л	137 - 5137
Потери при прокаливании, мг/л	90 - 1464
ХПК, мг/л	55 - 246
Содержание NO_2^- , мг/л	0,02 - 33
Содержание Cl^- , мг/л	20 - 210
Содержание SO_4^{2-} , мг/л	22 - 3359
Содержание хрома общего, мг/л	0,01 - 2,5
Содержание железа общего, мг/л	0,05 - 3,2
13 ПАВ неионогенные, мг/л	1 - 3
ПАВ анионоактивные, мг/л	1 - 38
Нефтепродукты, мг/л	1,5 - 195

При этом глубина подготовки промышленных сточных вод к повторному использованию по содержанию малорастворимых нефтепродуктов, растворимых в воде солей, органических веществ и нерастворимых гидрооксидов металлов может быть снижена в несколько десятков раз.

Несмотря на допустимость широкого диапазона изменения качества очищенной сточной воды, для систематического использования ее на технологические нужды цеха в промышленном масштабе требуется установить границы колебаний ее состава, разработать схему контроля за оборотным водопотреблением и согласовать ее с органами санитарного надзора. Эти мероприятия не только гарантируют безаварийную работу всего технологического оборудования предприятия, но и, в первую очередь, направлены на охрану здоровья обслуживающего персонала.

8.5. Показатели качества очищенной сточной воды, используемой для приготовления СОЖ

Для научного обоснования допустимых уровней показателей качества очищенной сточной воды, используемой для приготовления СОЖ, были проведены комплексные исследования воды и СОЖ на ее основе:

- по оценке изменения физико-химического состава и свойств СОЖ,
- по оценке изменения органолептических показателей (запах) СОЖ,
- по оценке изменения степени токсичности и опасности СОЖ, включая изучение санитарно-микробиологических показателей, общее число сапрофитов, индекс бактерий группы кишечной палочки и патогенной микрофлоры.

Исследования были направлены на выявление закономерностей формирования качества СОЖ и степени соответствия эксплуатационным, функциональным требованиям в зависимости от исходного состава повторно используемой воды.

За основу научной разработки ПДК токсических веществ в воде принимают два принципа:

- "доза химического вещества – время – эффект",
- доза (концентрация) рассматриваемого химического вещества, ниже которой не обнаруживается биологическая реакция организма. За ПДК, принимается максимально недействующая доза химического вещества.

На основании этих принципов был проведен анализ СОЖ и очищенной сточной воды, используемой для их приготовления, по физико-химическому составу, влияющему на качество выпускаемой продукции, и по общесанитарному, органолептическому признакам вредности. Санитарно-микробиоло-

гическая оценка СОЖ и очищенной сточной воды проводилась ЦГСЭН. Результаты анализа приведены в таблице 19.

Микробиологическая оценка очищенной сточной воды и СОЖ

Вид воды и СОЖ	Коли-титр	Коли-индекс	Общее количество бактерий в 1 мл
Очищенные промышленные сточные воды из резервуаров-накопителей	0,0004	2380000	23987
То же с добавкой перекиси водорода	более 333	менее 3	327560
Содаво-нитритный раствор на водопроводной воде	более 333	менее 3	724000
Эмульсия ЭГТ в содаво-нитритном растворе на водопроводной воде	0,56	1800	4875
Эмульсия ИХП-45Э на водопроводной воде с добавкой перекиси водорода	0,004	238000	1584000000
Эмульсия ИХП -45Э на очищенных промышленных сточных водах в присутствии 100 мл 30 %-ной перекиси водорода (H_2O_2) на 100 л	более 333	менее 3	1410000
То же 200 мл 30 % - ной H_2O_2 на 100 л	более 333	менее 3	1100

Органолептические исследования (специфический запах, отличный от запаха СОЖ на воде по СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества») проводились по общепринятым методам [10]. Однако именно этот признак вредности оказался лимитирующим при обосновании допустимых уровней показателей качества повторно используемой воды. В таблице 20 представлено обоснование допустимых уровней показателей качества повторно используемой воды для приготовления СОЖ.

При выборе показателей качества повторно используемой воды и их допустимых уровней поступали следующим образом. За весь экспериментальный период (более 3-х лет) для приготовления СОЖ использовалась вода из резервуаров очищенных промышленных вод очистных сооружений исследуемого завода. Остальная ее часть перед сбросом в городской коллектор водоотведения контролировалась лабораторией очистных сооружений по следующим показателям: рН, сухой остаток, содержание взвешенных веществ, нефтепродуктов и хрома трехвалентного, хрома шестивалентного. Эти данные, а также интегральная оценка показателей качества повторно используемой воды для приготовления СОЖ в реальных производственных условиях, позволили выявить и обосновать условные граничные значения контролируемых показателей (табл. 20).

**Обоснование допустимых уровней показателей качества
повторно используемой воды**

Качество повторно используемой воды для приготовления СОЖ					Продолжительность экспл. СОЖ на по- вторно используемой воде, сутки	Разрешение ЦГСЭН на эксплуатацию СОЖ	Рекламации на качество подшипников	Запах, баллы
рН	Cr ³⁺ мг/л	Взве- шенные вещест-ва, мг/л	Нефте- проду- кты, мг/л	Сухой оста- ток, мг/л				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
7 { +2,6 -0,4	2,5±0,05	100±16	195±5	3368± ±150	20	да	нет	3
7 { +3,0 -0,4	2,5±0,05	100±16	590±65	4200± ±100	12	да	нет	5
2	3	4	5	6	7	8	9	10
7 { +3,0 -0,4	2,5±0,05	533±41	195±5	3900± ±100	8	да	нет	4
7,0	2,5±0,05	100±2	200±10	3375± ±120	21	да	нет	3
7,0	1,0±1	100±3,5	200±5	3370± ±100	20	да	нет	3
7,0	0,05	15 ±2	2±0,3	3370	28	да	нет	3
5,5±1,0	2,5	100±3	200±10	3950± ±20	5	да	нет	4
7,0	2,5	90 ± 6	180±15	3400± ±200	19	да	нет	3
7,0	2,5	100±1	200±10	3500± ±150	28	да	нет	3
7,0	2,5	100±3	490±10	4100± ±200	10	да	нет	5

Водородный показатель (pH) гарантирует устойчивость антикоррозионных добавок, моющих и смазывающих средств только при значениях ≥ 7 . Так, например, нитрит натрия устойчив только в нейтральной и щелочной средах. Содержание хрома трехвалентного при отсутствии ионов шестивалентного хрома в очищенной сточной воде взято на уровне ПДК при поступлении очищенных сточных вод на биологическую очистку городских очистных сооружений и составляет 2,5 мг/л.

Предел по взвешенным веществам соответствует 50%-ому содержанию их в СОЖ 6-го класса чистоты, что в 3...5 раз меньше, чем в циркулирующей СОЖ, приготовленной на воде по СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

Критерий по нефтепродуктам для повторно используемой воды составил 195 мг/л. Это в 8 раз больше ПДК по нефтепродуктам при поступлении очищенных сточных вод в горколлектор водоотведения и далее на биологическую очистку и в 4...25 раз ниже уровня накопления их в некоторых видах свежеприготовленных СОЖ. Концентрацию солей в повторно используемой воде условно принимаем 3,5 г/л. Хотя, как показали исследования, можно работать со значительно большими концентрациями солей (5,5 г/л).

Таким образом, выбранные требования к качеству очистки промышленных сточных вод для обеспечения повторно-оборотного водоснабжения цеха охлаждающих жидкостей основывались на литературном и опытно-промышленном исследовании свойств современных СОЖ. Повторно используемая и подготовленная на очистных сооружениях вода должна контролироваться по следующим показателям: $\text{pH} \geq 7$, $\text{Cr}^{3+} \leq 2,5$ мг/л, взвешенные вещества ≤ 100 мг/л, нефтепродукты ≤ 195 мг/л, сухой остаток $\leq 3,5$ г/л, Cr^{6+} -отсутствие.

Выбранные показатели и их допустимые уровни были приняты для оценки качества повторно используемой воды на исследуемом заводе и утверждены главным инженером в инструкции N 37.573.318-82 "Эксплуатация временной оборотной линии подачи очищенных промстоков на приготовление СОЖ". Таким образом, обоснованные уровни показателей качества повторно используемой воды для приготовления СОЖ не влияют на качество выпускаемой продукции и обеспечивают безопасное для человека использование очищенных сточных вод в системе технического водоснабжения подшипникового предприятия. Предлагаемые показатели дают возможность

осуществить оперативный контроль качества повторно используемой воды. Однако приведенные в работе результаты отражают лишь один из этапов исследований по оценке качества повторно используемой воды для СОЖ, которые предполагается использовать в техническом водоснабжении предприятий по производству подшипников. Поэтому рекомендованные показатели качества повторно используемой воды и их допустимые уровни в дальнейшем, по мере накопления новых данных и расширения степени использования очищенных производственных вод, будут уточняться. Значительные изменения состава повторно используемой воды для приготовления СОЖ практически не оказывают влияния на их функциональные и эксплуатационные свойства. При этом главным критерием оценки служит отсутствие рекламаций на качество выпускаемых подшипников. Оценку степени влияния состава повторно используемой воды, т.е. примесей, присутствующих в ней, на качество свежеприготовленной СОЖ предлагается производить по формуле:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n K_{i \text{ воды}} \cdot P_{iB}}{\sum_{i=1}^n K_{i \text{ сож}} \cdot P_{iC}} \cdot 100\%,$$

где n - число рассматриваемых примесей, обуславливающих качество (Cr^{3+} , сухой остаток, содержание взвешенных веществ и нефтепродуктов);

$K_{\text{воды}}, K_{\text{сож}}$ - концентрация i -той примеси, характеризующей качество воды и СОЖ, мг/л ;

P_{iB}, P_{iC} - процентное участие концентрации i -той примеси в общей сумме концентраций в используемой воде и в СОЖ, %.

Например, для приготовления содово-нитритного раствора с эмульсом ЭГТ была использована очищенная сточная вода, содержащая:

нефтепродуктов - 195 мг/л,
взвешенных веществ - 100 мг/л,
хрома трехвалентного - 2,5 мг/л,
сухого остатка - 3500 мг/л.

Эти значения в общей доле концентраций соответственно составляют: 5,1%, 2,6%, 0,07%, 92,2%. Анализ свежеприготовленного содово-нитритного раствора с эмульсом ЭГТ показал, что в нем содержится :нефтепродуктов – 5000 мг/л (11,9%), взвешенных веществ – 552 мг/л

(1,3%), хрома трехвалентного - 3,5 мг/л (0,01%), сухого остатка – 36400 мг/л (86,8%). Степень влияния состава оборотной воды на качество СОЖ составляет:

$$B = \frac{195 \cdot 5,1\% + 100 \cdot 26\% + 2,5 \cdot 0,07\% + 3500 \cdot 92,2\%}{5000 \cdot 11,9\% + 552 \cdot 1,3\% + 3,5 \cdot 0,01\% + 36400 \cdot 86,8\%} = 10\%$$

Как видно, степень влияния незначительна.

Это подтверждалось отсутствием рекламаций на качество выпускаемой при использовании такой СОЖ партии подшипников, а также удовлетворительными органолептическими и общесанитарными показателями качества СОЖ. Предложенная формула позволяет учитывать влияние каждой примеси повторно используемой воды на качество СОЖ.

Таким образом, в каждом конкретном случае использования очищенной сточной воды для приготовления СОЖ можно на основе предварительного определения влияния примесей воды прогнозировать качество СОЖ.

Выводы

1. Экспериментальные исследования подтвердили несогласованность требований к качеству воды, используемой для приготовления смазочно-охлаждающих жидкостей, с условиями их эксплуатации. Сравнив содержание химически активных веществ, присутствующих в СОЖ, с содержанием остаточных примесей очищенных сточных вод подшипниковых производств, было доказано, что последние не оказывают отрицательного влияния на функциональные и эксплуатационные свойства СОЖ при использовании таких вод в процессах их приготовления.

2. На основании изучения реального производственного процесса по приготовлению, эксплуатации современных СОЖ и очистке отработанных жидкостей были предложены и подтверждены экспериментально допустимые уровни показателей качества очищенной сточной воды, повторно используемой в процессах приготовления СОЖ. Используемая повторно для приготовления СОЖ очищенная сточная вода должна:

иметь $pH \geq 7$, сухой остаток ≤ 3500 мг/л, содержать ионов $\leq 2,5$, взвешенных веществ ≤ 100 мг/л, нефтепродуктов ≤ 195 мг/л, не содержать ионов Cr^{6+} .

8.6. Экспериментальная проверка возможности очистки маслоэмульсионных сточных вод шлифовальным шламом

Эксперимент по переработке шлифовального шлама [12] на коагулянт был проведен в баке-реакторе объемом 75 м³. Шламовую суспензию из емкости-усреднителя объемом 500 м³ насосом перекачивали в бак-реактор, куда подавалась концентрированная серная кислота до $pH \leq 1,5$ при непрерывном перемешивании системы сжатым воздухом. После 30-минутного перемешивания и отстаивания системы в течение часа всплывшая на поверхность нефтесодержащая фаза удалялась через кольцевой желоб в емкости с меньшей площадью сечения. В оставшемся растворе определялось содержание железа и сравнивалось с количеством железа в исходной суспензии (табл. 21). Как следует из таблицы, после отделения нефтесодержащей фазы от шламовой суспензии содержание железа в последней возросло.

Увеличение содержания железа свидетельствует о его достаточно полном превращении в растворенное состояние и хорошем обезвреживании при этом нефтесодержащей фазы. Выделенная в каждом опыте нефтесодержащая фаза анализировалась в лабораторных условиях с целью оценки влияния отстаивания, нагревания и значения pH среды на полноту отделения нефтепродуктов. Проба нефтесодержащей фазы подвергалась отстаиванию в делительной воронке в течение 24 часов и делилась на две части: нижний слой, прилегающий ко дну воронки, и верхний – на границе с воздухом. Обе части пробы оценивались на содержание воды, нефтепродуктов и механических примесей. Результаты анализа приведены в таблице 22. Затем проба нагревалась до температуры $80^{\circ} \div 90^{\circ} \text{C}$, отстаивалась при этой температуре 1 час и анализировалась (см. табл. 23).

Таблица 21

Изменение содержания железа в шламовой суспензии в процессе отделения нефтесодержащей фазы от шламовой суспензии

Концентрация ионов трехвалентного железа, г/л	
в исходной суспензии	после отделения от суспензии нефтепродуктов
0,72	1,44
0,81	1,35
0,07	1,35
0,99	1,97

Анализ (табл. 22 и 23) показывает, что нагревание нефтесодержащей фазы способствует выделению практически чистого масла по всему объему фазы, а не только в верхних ее слоях, как для случая длительного отстоя без нагревания.

Таблица 22

Характеристика нефтесодержащей фазы

№ опыта	Содержание в нижнем слое пробы, %			Содержание в верхнем слое пробы, %		
	воды	нефтепродуктов	механических примесей	воды	нефтепродуктов	механических примесей
1	19,0	73,0	8,0	14,0	72,0	14,0
2	17,0	80,0	3,0	14,0	73,0	13,0
3	31,6	68,3	0,1	0,2	99,8	0,0
4	51,0	48,0	1,0	47,0	52,0	1,0

Таблица 23

Характеристика нефтесодержащей фазы до и после нагревания при температуре 80°C...90°C

№ опыта	Содержание в фазе до нагрева, %			Содержание в фазе после нагрева, %		
	воды	нефтепродуктов	механических примесей	воды	нефтепродуктов	механических примесей
1	19,0	73,0	8,0	0	100	0
2	17,0	80,0	3,0	0	100	0
3	14,0	73,0	13,0	0	100	0
4	14,0	72,0	14,0	7	91	2

За период производственного эксперимента в баке-реакторе было переработано на коагулянт 342 м³ суспензии шлифовального шлама со средним содержанием ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ в растворе коагулянта порядка 0,99 г/л, выделено 196 т нефтепродуктов и очищено полученным коагулянтном 13300 м³ эмульсионных сточных вод. Результаты опытов по переработке шлифовально-шламовой суспензии на коагулянт представлены в таблице 24.

Характеристика раствора после взаимодействия шламовой суспензии с серной кислотой и удаления нефтесодержащей фазы

№ опыта	Характеристика раствора		
	pH	Содержание ионов железа, г/л	Количество хлопьев коагулянта по объему, %
1	1	1,13	80
2	1	1,03	80
3	2	1,11	70
4	2	0,86	90
5	2	0,99	90

В производственных условиях была проверена и возможность регенерации осадка, образующегося в конусных баках-реакторах после отстоя обезвреженных эмульсионных сточных вод. Осадок собирался в бак-реактор и при непрерывном перемешивании сжатым воздухом обрабатывался концентрированной серной кислотой до значения pH = 1,0...1,5 по реакции $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. После отстоя полученный раствор, кроме всплывшей на поверхность нефтесодержащей фазы, корректировался путем добавки свежих порций коагулянта из другого бака-реактора, служащего для переработки шлифовально-шламовых суспензий. Этот раствор использовался в следующих циклах очистки. Средняя концентрация иона железа в регенерате за период испытаний составила 0,71 г/л (табл. 25). После корректировки средняя концентрация коагулянта в пересчете на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ составляла

$$0,71 \text{ г/л} \div \frac{0,99}{2} = 2,41 \text{ г/л} .$$

Характеристика регенерированного коагулянта

№ опыта	Содержание ионов железа в регенерате, г/л	Количество хлопьев коагулянта в регенерате, % (объемн.)
1	0,22	60
2	0,57	60
3	0,87	60
4	2,05	70
5	0,17	10
6	0,42	30
7	0,43	5

Применение полученных в четырех корректировочных баках (объемом по 8 м³ каждый) растворов коагулянта для очистки эмульсионных сточных вод, поступающих в пять баков-реакторов объемом 75 м³ каждый, позволило установить среднюю дозу Fe₂(SO₄)₃ на 1 м³ сточной воды: $2,41 \text{ кг/м}^3 \times 8 \text{ м}^3 \times 4/5 \times 75 \text{ м}^3 = 0,2 \text{ кг/м}^3$.

Полученная таким образом необходимая доза “железного” коагулянта для очистки эмульсионных сточных вод соответствует дозе, применяемой при очистке регенерированным коагулянтом на основе глиноземного осадка. Как показывают данные таблицы 26, количество осадка, образующегося при обезвреживании эмульсионных сточных вод коагулянтом из шлифовального шлама (внедряемый метод), идентично количеству осадка в процессе очистки с применением глиноземного коагулянта (базовый метод).

Таблица 26

**Количество осадка, образующегося в процессе обезвреживания
эмульсионных сточных вод (сравнение вариантов)**

Объем осадка в % от объема очищаемой воды				
в баке-реакторе			в цилиндре (лабораторные условия)	
№ бака	базовый метод (вариант 1)	внедряемый метод (вариант 3)	базовый метод	внедряемый метод
3	18,28	15,40	12,96	12,60
4	24,90	15,40	22,29	11,90
5	17,76	12,30	14,00	12,30

В результате эксперимента было обнаружено, что собираемая в процессе очистки эмульсионных сточных вод нефтесодержащая фаза (накапливаемая в маслобойлерах) частично обезвоживается при нагревании ее до температуры 80°...90°С (табл. 27).

На очистных сооружениях был проведен эксперимент по применению сульфата железа, полученного из шлифовального шлама, для очистки эмульсионных сточных вод. Методика проведения эксперимента и расход реактивов соответствовали тем, которые находят применение на рассматриваемых очистных сооружениях. Количество коагулянтов сульфата алюминия и сульфата железа составляло 0,2 кг по безводному веществу на 1 м³ обрабатываемой сточной воды. Как показали результаты исследований, замена глинозема на сульфат железа практически не изменяет степени очистки эмульсионных сточных вод.

**Характеристика нефтесодержащей фазы, выделенной
при очистке эмульсионных сточных вод
(производственный эксперимент)**

№ про- бы	Состав нефтесодержащей фазы до и после нагревания при температуре 80 ⁰ ÷ 90 ⁰ С					
	до нагрева			после нагрева		
	вода	нефтепро- дукты	механические примеси	вода	нефтепро- дукты	механические примеси
1	68,2	29,0	2,8	63,7	36,7	0,6
2	67,4	32,5	0,1	51,8	48,1	0,1
3	54,2	36,9	8,9	50,3	43,5	6,2
4	53,7	46,1	0,2	32,0	07,9	0,1
5	60,3	13,7	26,0	40,2	59,8	0,0

Выполненные экспериментальные исследования по обезвреживанию эмульсионных вод отходами шлифовального производства позволили составить материальный баланс потоков и увязать их в единую комплексную технологическую схему процесса очистки отработанных вод исследуемого подшипникового завода. Балансовая схема очистки отработанных вод, поступающих на очистные сооружения, показана на рисунке 4. Она позволяет выявить критические узлы, правильно подобрать оборудование и сооружения. На рисунке выделены узлы очистки эмульсионных (концентрированных и разбавленных) сточных вод, переработки шлифовального шлама, регенерации осадка, подготовки нефтепродуктов к вторичному использованию и связь между этими узлами. Схему рекомендуется использовать при составлении балансов вещества (загрязнений, объемов отработанной воды и воды, поступающей в оборотную систему) и энергии с учетом технологических характеристик узлов схемы. При этом учитывают добавление товарных и утилизируемых веществ (коагулянтов, кислот), а также эффекты переработки, отражающие переход воды, ее загрязнений и составных компонентов шлама по фазам.

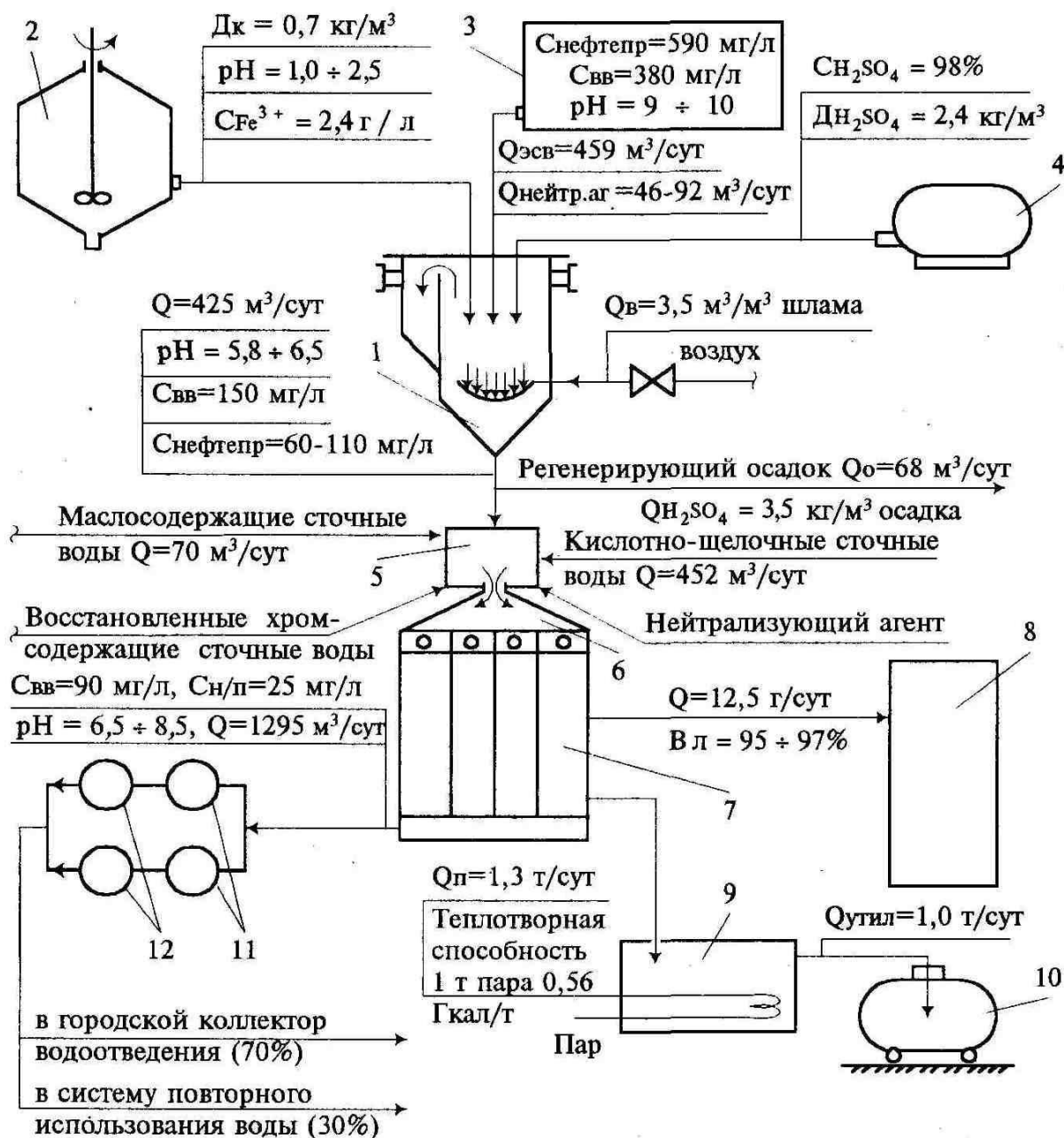


Рис. 4. Балансовая схема очистки маслоэмульсионных сточных вод по ресурсосберегающему принципу:

- 1 - бак-реактор для очистки эмульсионных сточных вод; 2 - бак сбора реагента;
 3 - усреднитель эмульсионных сточных вод; 4 - расходный бак для кислоты;
 5 - камера нейтрализации; 6 - смеситель; 7 - нефтеловушка;
 8 - шламонакопитель; 9 - маслбойлер; 10 - цистерна; 11 - резервуары очищенных сточных вод; 12 - зернистый напорный фильтр

Таким образом, обоснована разработанная автором схема очистки эмульсионных сточных вод отходами шлифовального производства и доказано, что применение для очистки маслоэмульсионных сточных вод коагулянта, полученного из шлифовального шлама, позволяет получать реагент из недефицитного сырья и исключает загрязнение природной среды отходами производства.

Библиографический список

1. Бухтер А.И. Переработка отработанных минеральных масел / А.И. Бухтер – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. – 48 с., ил.
2. Кульский Л.А. Очистка воды электрокоагуляцией / Л.А. Кульский, П.П. Строкач, В.А. Слипченко. – Киев: Будівельник, 1978. – 112 с.
3. Макаров В.М. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях / В.М. Макаров. – М.: Машиностроение, 1988. – 272 с., ил.
4. Соколов Л.И. Эколого-экономическое обоснование, проектирование и расчет водоотводящих систем промышленных предприятий: учеб. пособие / Л.И.Соколов. – Вологда: ВоГТУ, 2009. – 122 с., ил.
5. Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в химической промышленности: справочник / под общ. ред. И.В. Рябова. — М.: Химия, 1970. – 336 с.
6. Соколов Л.И. Исследование и санация старых полигонов промышленных отходов / Л.И. Соколов // Экология и промышленность России. – №1. – 2012. – С. 46-49.
7. Смирнов Д.И. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Смирнов Д.И., В.Е. Генкин. – М.: Металлургия, 1980. – 196 с.
8. Соколов Л.И. Ресурсосберегающие технологии в системах водного хозяйства промышленных предприятий: учебное пособие / Л.И. Соколов. – М.: изд. АСВ, 1997. – 256 с., ил.
9. Яковлев С.В. Очистка производственных сточных вод / С.В. Яковлев. – М.: Стройиздат, 1986. – 336 с., ил.
10. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
11. ГОСТ 2477-65 СТ СЭВ 2382-80.Нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 7 с.
12. Соколов Л.И. Технология очистки хромсодержащих и эмульсионных сточных вод отходами шлифовального производства / Л.И. Соколов // сб. Вестник МАНЭБ. – СПб. – № 12(24). – 1999. – С. 96-100.
13. Патент 4751006 США, МКИ В 01 D 33 / 04. / Becker Roger T.; Monlan JnС. – № 74257; Заявл. 16.07.87; Оpubл. 14.06.88; НКИ 210 / 774.
14. Иванов Ю.И. Очистка СОЖ / Ю.И. Иванов // Машиностроитель. - 1978. – № 4. – С. 43-44.

15. Бердичевский Е.Г. Малоотходная технология применения СОЖ в металлообработке / Е.Г. Бердичевский. – М.: НИИМАШ, 1981. – 64 с.
16. Такаси Содзиро // Дзюнкацу цусин. - 1988. - N 258. - P. 36-43.
17. Mobile Aufbereitungsanlage fur Kuhlsmierstoffe // Maschine. – 1988. – Bd 42, № 2. – S. 45.
18. Патент 93667 CPP, МКИ В 01 D 21 / 00 / Peteu Radu Mirel, Ing. Hehn Werner. - № 121153; Заявл. 16.12.85; Оpubл. 20.02.88.
19. Sluhan William A., Schnur Livio // Riv. mecc. – 1988/ – № 893/ – P. 134-141, 167.
20. Lee Hyosong, Siren Sven. Lastuamisnesteiden havittaminen turha kustannus // Konepajamies. – 1988. Т. 41, № 5 – S. 44-46.
21. Карев Е.А. Повышение эффективности разложения отработанных при механической обработке заготовок с помощью ультрафильтрации. Теоретические и практические аспекты теории контакта взаимодействий при резании металлов / Е.А. Карев, И.В. Алексеев. – Чебоксары, 1988. – С. 51-56.
22. Повышение эффективности разложения отработанных СОЖ комбинированным методом / Карев Е.А., Зибунин Е.Н., Темирбулатова А.А., Письменко Л.Д. // Смазочно-охлаждающие технологические средства в процессах абразивной обработки. Теоретические основы и технические применения. – Изд-во: Ульяновск, 1988. – С. 106-112.
23. Covelli David. Cost us value in coolant selection // Tool und Prod. - 1987. - Vol. 53, N7. - P. 42-44.
24. Fluides dusinage // RFM. - 1988. - Mai - P. 37-38/
25. Заявка 3728094, ФРГ, МКИ С 10 М 101/04, С 10 М 125/06. Schwindlung Joachim. Umweltfreundliches EP - Scheidol auf pflanzlicher Basis.
26. Wenig Abfall standzeit // Maschinenmarkt. - 1988 - Bd 94, № 35. - S. 70.
27. Umweltfreundlicher kuhlsmierstoff // Text. - prax. INT. - 1988. - № 43.9 - S. 988.
28. Umweltfreundliches schneidol // Werkstatttechnik. - 1988. - № 78. S. 487.
29. Zentralanlagen reinigen Kuhlsmierstoffe // Maschine. - 1989. - Bd 43, № 7 - 8 - S. 86.
30. Murakami Tsutomu // Суйсицу одаку, Jap. J. Water Pollut. Res. - 1987/ - № 10, N 3. - P. 155-156.
31. Патент США N 3715290. Method and apparatus for preparation of aluminium coagulation agent. / Benso Yokozeki - Оpubл. 1973 г.
32. Dunkl Cyrus, Coagulant recovery takes plenning Water and Wastes Eng., 1975, 12, № 5, 47-48, 104.

33. Бердичевский Е.Г. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки материалов: справочник / Е.Г. Бердичевский. – М.: Машиностроение, 1984. – 224 с.

34. Худобин Л.В. Техника применения смазочно-охлаждающих средств в металлообработке / Л.В. Худобин, Е.Г. Бердичевский. – М.: Машиностроение, 1977. – 189 с.

35. Оборудование для очистки и приготовления смазочно-охлаждающих жидкостей: альбом-каталог. А 37.05.005-81. – Курган: КЭКТИавтопром, 1981. – 72 с.

36. Проблемы очистки и регенерации СОЖ. По материалам симпозиума / реф. Н.Г.Эдельман // Подшипниковая промышленность, вып.5, НИИНАВТОПРОМ, 1982. – С. 20-28.

Оглавление

Введение	3
1. Состав и технологические схемы очистки маслоэмульсионных сточных вод	4
2. Состав и свойства смазочно-охлаждающих жидкостей	6
2.1. Физико-химический состав смазочно-охлаждающих жидкостей	7
3. Межоперационная очистка и подача смазочно-охлаждающих жидкостей в зону обработки металла	16
4. Обезвреживание и утилизация отработанных СОЖ. Классификация методов очистки маслоэмульсионных сточных вод	24
5. Изучение возможности повторного использования очищенной сточной воды для приготовления СОЖ	38
6. Задачи исследований процессов очистки маслоэмульсионных сточных вод на основе ресурсосберегающего принципа	43
7. Эксперимент по разделению эмульсий на ультрафильтрационной установке	44
8. Экспериментальные исследования по применению повторно используемой очищенной сточной воды для приготовления смазочно- охлаждающих жидкостей	46
8.1. Общая методика исследований	46
8.2. Изучение состава смазочно-охлаждающих жидкостей в процессе их эксплуатации	47
8.3. Лабораторные исследования СОЖ, приготовленных на очищенной промышленной сточной воде	51
8.4. Производственные испытания СОЖ, приготовленных на очищенной промышленной сточной воде	55
8.5. Обоснование допустимых уровней показателей качества очищенной сточной воды, используемой для приготовления СОЖ	59
8.6. Экспериментальная проверка возможности очистки маслоэмульсионных сточных вод шлифовальным шламом	65
Библиографический список	71

Научное издание

Леонид Иванович Соколов

**Ресурсосберегающая технология
очистки маслоэмульсионных
сточных вод**

Монография

Подписано в печать 5.09.2013. Формат 60 × 90/16
Бумага писчая. Печать офсетная.
Усл.-п.л. 4,6. Тираж 500 экз. Заказ №

Отпечатано: РИО, ВоГУ 160000, г. Вологда, ул. Ленина, 15