

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
(институт, факультет)
Химия, химические процессы и технологии
(кафедра)
18.04.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки)
«Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза»
(направленность)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: **РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРОВ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ
СРЕДСТВ МЕМБРАНЫМ МЕТОДОМ**

Студент (ка) Е.Г. Яковлев
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Научный руководи- д.х.н., проф. Г.И. Остапенко
тель (И.О. Фамилия) (личная подпись)

Руководитель магистерской
программы д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ Г.

Допустить к защите
заведующий кафедрой
«Химия, химические процессы и технологии»,
Д.х.н., проф. Остапенко Г.И.
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ Г.

Тольятти, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Существующие методы очистки деталей	8
1.1.1 Классификация способов очистки деталей	8
1.1.2 Применяемые средства по очистке изделий	10
1.1.3 Технология очистки деталей, включающая регенерацию моющего средства	18
1.2 Токсикологический анализ сточных вод	27
1.3 Анализ существующих методов очистки отработанных растворов ТМС	38
1.3.1 Основные способы очистки сточной воды	38
1.3.2 Ультрафильтрационный метод очистки	41
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	48
2.1 Выбор объектов исследования	48
2.1.1 Подбор ПАВ	48
2.1.2 Подбор мембран	49
2.1.3 Характеристика растворителей, использованных в работе	51
2.2 Количественное определение неионогенных ПАВ в растворах Вертолина	53
2.3 Количественное определение анионоактивного ПАВ в растворах МС-15.	58
2.4 Исследование влияния внешних факторов на селективность и проницаемость ультрафильтрационных мембран	61
2.5 Оценка эффективности мембранной очистки моющих растворов от загрязнений техническим маслом	64
2.6 Разработка технологической схемы создания замкнутого водооборотного цикла	66

ВЫВОДЫ	81
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	82
ПРИЛОЖЕНИЕ	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время на предприятиях различных отраслей промышленности и транспорта в процессах очистки изделий от технологических загрязнений наиболее широко применяются водные растворы технических моющих средств (ТМС). Эффективность очистки деталей зависит от частоты смены моющих растворов, которые в процессе мойки насыщаются жировыми и другими загрязнителями. Это в свою очередь приводит к значительному расходу ТМС и образованию экологически опасных и трудно очищаемых сточных вод, характеризующимися большими концентрациями загрязнений. Создание оборотных систем водоснабжения, обеспечивающих повторное использование ценных компонентов сточных вод и исключающих или уменьшающих загрязнение окружающей среды, является наиболее целесообразным решением, учитывающим ограниченные запасы пресной воды и токсичность сточных вод.

Цель и задачи исследования. Целью работы являлась разработка способа ультрафильтрационной мембранной очистки отработанных моющих растворов от ПАВ и масел.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методику количественного определения ПАВ в растворах ТМС;
2. Определить влияние внешних факторов (температура, давление) на селективность и проницаемость различных ультрафильтрационных мембран;

3. Оценить возможность применения ультрафильтрационных мембран для очистки ТМС от масляных загрязнений;

4. На основании полученных данных разработать принципиальную технологическую схему регенерации отработанных растворов ТМС.

Объект и предмет исследования. В качестве объекта исследования нами были выбраны два технических моющих средства, наиболее распространенные в промышленности – Вертолин-74 Б и МС-15.

В данной работе мы исследовали пять типов ультрафильтрационных мембран, выпускаемых серийно: полиамидные на подложке УМП-II и УМП-100, ацетатцеллюлозная УАМ-500, на основе фторопласта УФФ и УФФК. Все они характеризуются распределением радиусов пор в диапазоне 0,17–0,24 нм. Это свидетельствует о том, что мембраны достаточно эффективно могут удерживать и масла, и, возможно, ПАВ.

Научная новизна. Усовершенствована методика определения неионогенных ПАВ в растворах ТМС на примере моющего средства «Вертолин-74», позволяющая получать более воспроизводимые результаты как при определении ПАВ в чистых растворителях, так и в водно-масляных эмульсионных системах. Использовали разработанную методику для анализа анионоактивных ПАВ в растворах ТМС на примере моющего средства «МС-15».

Разработана модельная технологическая схема очистки сточных вод позволяющая реализовать замкнутый водооборотный цикл.

Методы проведения исследования. Изучение и анализ литературных данных. Проведение патентного поиска по выбранной теме. Оценка возможности применения существующих методик определения ПАВ в водных растворах в анализе растворов ТМС. Подбор методики для оценки эффективности очистки мембранным методом отработанных ТМС от масляных загрязнений.

Проведены лабораторные исследования с применением современных методов анализа веществ. По результатам лабораторных экспериментов предложена технологическая схема очистки отработанных растворов ТМС методом ультрафильтрации.

Теоретическая, научная, практическая значимость полученных результатов. Подбор мембран и создание замкнутого водооборотного цикла, усовершенствование методики количественного определения неионогенных и анионоактивных ПАВ и масел в отработанных водных растворах ТМС.

Научная обоснованность и достоверность. Исследования проводились с применением современных методов лабораторного анализа. В основу исследований положены физико-химические характеристики неионогенных и анионоактивных ПАВ, а также маслоэмульсионных систем; селективность и проницаемость ультрафильтрационных мембран.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту.

1. Результаты количественного определения неионогенных ПАВ в растворах Вертолина;
2. Результаты количественного определения анионоактивных ПАВ в растворах МС-15;
3. Результаты исследования влияния внешних факторов на селективность и проницаемость ультрафильтрационных мембран;
4. Оценка эффективности мембранной очистки моющих растворов от загрязнений техническим маслом;
5. Технологическая схема замкнутого водооборотного цикла.

Аппробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на городской конференции «Проблемы экологии городского округа Тольятти и пути их решения» 25 ноября 2015 г. и опубликованы в тезисах доклада этой конференции.

Личный вклад диссертанта. Обобщен и проанализирован материал по теме диссертации. Представленные результаты в диссертации получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ. При этом автор принимал непосредственное участие в проведении опытно-промышленных испытаний и лабораторных экспериментах, разработке методик исследований, расчетах, анализе полученных результатов и формулировке выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 2 глав, общих выводов, списка литературы. Работа изложена на 54 страницах, содержит 30 рисунков, 26 таблиц, библиографию из 72 наименований.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Существующие методы очистки деталей

1.1.1 Классификация способов очистки деталей

Требования к качеству очистки поверхности различных деталей постоянно растут. Это связано с усложнением их конструкции, повышением требований к надежности и точности деталей, а также совершенствованием технологий производств. Современные способы очистки, основанные на взаимодействии очищающей среды с очищаемой поверхностью и загрязнениями, делятся на физико-химическую, механическую и термическую. [1]

Для очистки сильнозагрязненных и малоответственных изделий применяется механическая очистка. Она подразумевает использование различных скребков, наждачной бумаги, или же специализированного оборудования, создающего поток абразивного материала [2]. Загрязненная поверхность обрабатывается направляемыми струей воды или воздуха абразивами – мягкими или твердыми. Твердые абразивы предназначены для удаления с поверхности металлов нагара или коррозии. Недостаток данной очистки состоит в том, что ей подвергаются лишь поверхности, попадающие в зону действия струи [3]. Автоматизация процесса и технологического режима определяет производительность механической очистки. Данный вид очистки может быть применен в качестве предварительного, требующего дополнительной обдувки деталей сжатым воздухом и промывкой их жидкостью. Для ответственных, созданных с соблюдением высокой точности параметров деталей механическая очистка не применима, так как влечет за собой появление царапин на поверхности изделий и уменьшение прочности детали из-за снятия вместе с загрязнениями самого покрытия [4].

Физико-химический способ очистки деталей предполагает использование различных моющих средств, размягчающих или растворяющих загряз-

нения. В качестве средств очистки чаще всего применимы щелочные (кальцинированная и каустическая сода) и кислотные (серная, соляная, фосфорная кислоты) водные растворы [5]. Растворы каустической или кальцинированной соды обладают невысокой моющей способностью, быстро истощаются, не удерживают отмытые загрязнения, из-за чего те повторно осаждаются на очищенную поверхность. Растворы щелочи обладают деструктивным свойством по отношению к цветным металлам, вызывают ожоги и раздражение дыхательных путей у людей, работающих с данными растворами [6].

ТМС, содержащие в своем составе синтетические ПАВ, получаемые из нефти, все чаще используются в отечественной и зарубежной практике для очистки деталей от загрязнений [7, 8]. Их 0,5-2% растворы являются негорючими, нетоксичными, неагрессивными по отношению к различным металлам. Они не вызывают ожогов и длительны в хранении. Очистка с использованием ТМС осуществляется путем погружения или струйной обработкой. Погружение используется для деталей больших размеров с внутренними полостями, загрязненными асфальто-смолистыми отложениями, накипью или коррозией. Осуществляется погружение в подогреваемых ваннах, состоящих из двух отсеков: для выварки и полоскания [9]. К достоинствам данного метода можно отнести быстроту процесса очистки и хорошую очистку поверхности внутренних полостей. Однако есть и недостаток – быстрое загрязнение раствора. Струйная очистка происходит за счет движения конвейера или транспорта с деталями относительно гидрантов. Детали, подвергаемые такому методу очистки, обладают малыми размерами и не имеют внутренних полостей. Недостаток струйных машин – ограничение очистки неровных (имеющих углубления или заэкранированные области) поверхностей деталей [54]. Достоинство – высокая производительность. Интенсивность очистки и тем, и другим методами зависит от физических факторов: температуры процесса, давления струи, использования ультразвука.

Ультразвук, создающий в растворе кавитационные колебания, обеспечивает быструю и качественную очистку [10]. Данный способ подходит для очистки подшипников качения, топливной аппаратуры и фильтров. Моющая жидкость под действием ультразвука приобретает свойство проникать в узкие отверстия и каналы деталей сложной конструкции, которые при обычных условиях недоступны. Ультразвук как способ очистки целесообразен, когда моющая жидкость химически взаимодействует с загрязнениями, но не вступает в реакцию с материалом поверхности детали. В противном случае, когда загрязнение не взаимодействует с моющей жидкостью и прочно связано с очищаемой поверхностью, данный метод считается неэффективным. После такого рода очистки детали необходимо тщательно промыть водой с целью удаления с поверхности остатков моющего средства.

Термическая очистка предполагает нагрев детали до такой температуры, при которой загрязнение, теряя механическую прочность, отпадает от поверхности очищаемой детали или сгорает [11]. Данный способ очистки осуществляется либо с помощью открытого огня, либо в расплаве солей. Очистка вторым методом происходит достаточно быстро и качественно. Так очищают крышки цилиндров, поршни ДВС, внутренние поверхности корпусов турбокомпрессоров и др. Однако существуют и недостатки: под действием высоких температур изменяются свойства металла, в т.ч. возможна деформация изделий; сам процесс очистки сложен и обладает малой производительностью; расплав быстро загрязняется.

1.1.2 Применяемые средства по очистке изделий

Огромное количество деталей и материалов, из которых они сделаны, стало причиной разработок большого числа ТМС [12]. Состав выбираемого ТМС зависит от вида загрязнения и требуемого качества очистки поверхности детали [13] (Приложение А). Предпочтителен такой состав ТМС, который при минимальном расходе механической энергии обладает максималь-

ной растворяющей и очищающей способностью для данного загрязнений. Также при выборе состава ТМС уделяют внимание его токсичности, взрыво- и пожаробезопасности, образованию токсичных и химически активных веществ в процессе деструкции [14], его расходу на единицу очищаемой поверхности, затраты на утилизацию и возможность регенерации.

Растворители органической природы используются для растворения органических и минеральных загрязнений. Они легко справляются с толстыми слоями смазок, полировочных паст, обезжиривают детали сложной конфигурации, обусловленной наличием каналов, щелей или зазоров. Данные растворители представлены в основном алифатическими или ароматическими соединениями – толуол, бензин, бензол – и их смесями [15]. Такие растворители применяются для очистки деталей, изготовленных из нестойких к щелочам металлам – алюминий, цинк, олово, а также деталей из черных металлов [16].

Преимуществами растворителей органической природы является возможность осуществления обезжиривания при низких температурах и быстрое удаление растворителя с очищенных деталей.

Высокая стоимость и токсичность являются основными недостатками органических растворителей [17]. Т.к. органические растворители не всегда обеспечивают полное растворение загрязнений, к недостаткам относят и сложность удаления отходов растворителей [18]

Хлорированные углеводороды – дихлорэтан, трихлорэтан, тетрахлорэтилен и др. – очень летучи, что обеспечивает быстрое испарение с поверхности детали после очистки [19]. Но их пары очень вредны для здоровья человека [20]

Растворители на основе фторированных углеводородов очень дороги, это обуславливает неиспользование их в промышленности.

Процессы очистки галоген-углеводородами дороги еще и из-за необходимости в использовании герметичного оборудования [21].

Использование электрохимического обезжиривания в качестве способа очистки поверхности деталей обеспечивает более быструю очистку, нежели химический метод. Но если при химическом способе очищаемая деталь может быть любой формы, то эффективность электрохимического метода очистки ограничена сложностью конструкции изделия. Если деталь сильно загрязнена, применяют последовательно химическое обезжиривание, а затем электрохимическое. Чаще всего способ очистки поверхностей деталей методом погружения применяется для небольших изделий и не все материалы выдерживают вибрации высоких частот (например, полимерные материалы) [22].

Данный метод очистки требует специального оборудования и основан на пропускании постоянного электрического тока через обезжиривающий раствор. Изделие в данном случае является либо анодом – анодное электрохимическое обезжиривание, либо катодом – катодное.

Катодное обезжиривание протекает с выделением водорода, что обусловлено электролизом щелочей [23, 24]. Водород насыщает поверхность деталей и является причиной их хрупкости.

Анодное обезжиривание характеризуется своим медленным протеканием в отличие от катодного. Следовательно, происходит менее эффективно. Однако в процессе очистки выделяется кислород, который никак не влияет на хрупкость деталей [25].

Электрохимическое обезжиривание применяется в процессах подготовки изделий к лакокрасочной или гальванической обработки.

Ожидается, что очистка деталей моющими препаратами в скором времени полностью вытеснит использование пожароопасных и токсичных

органических растворителей, что обусловлено увеличением количества выпускаемых промышленностью такого рода средств и соответствием их указанным требованиям. Применение ТМС в качестве очистителя поверхности деталей технологически и экономически выгодно при условии, если данные моющие препараты хорошо обезжиривают поверхность изделий, при этом коррозионно не воздействуя на очищаемые металлы [26].

Из вышесказанного можно сделать вывод, что использование ТМС обеспечивает экономичность процесса очистки, безопасность работы персонала, полное удаление остатков моющих растворов с поверхности очищаемого изделия путем простой промывки водой, соответствие необходимым требованиям очистки из-за многообразного состава растворов.

Недостатками являются: необходимость проведения процесса очистки при повышенных температурах; большая, чем при очистки органическими растворителями, длительность процесса; необходимость дополнительной промывки водой очищенных деталей, а также их сушки; необходимость перемешивания; слив в канализацию вредных отходов, обусловленных различным составом ТМС.

Растворы ТМС представляют собой неорганические соли с небольшим количеством ПАВ и органических соединений, необходимых для предотвращения коррозии металлов вследствие пассивации поверхностей изделий. Принято разделять моющие растворы на две группы: щелочные, представленные пастами МЛ-51, МЛ-52, МС-5, МС-6, МС-8, Лабомид-101, Деталин, Триалон; и синтетические - ТМС-31, Аполлир-К, Вертолин-74, Импульс-К [27]. Их характеристики приведены в табл. 1-8.

Растворы ТМС после процесса очистки представляют собой устойчивые эмульсии технических масел с загрязнениями. Они накапливают в себе асфальто-смолистые соединения, частицы углерода, органические кислоты, соли металлов, а также песок, металлическая пыль, волокнистые и обтироч-

ные материалы [28]. В связи с этим остро стоит вопрос об очистке и утилизации отработанных моющих растворов и возможности возвращения их в цикл.

Таблица 1. Технические характеристики моющего средства МС-15

Средство моющее техническое МС-15		
Способ очистки	Рабочая температура, °С	Концентрация рабочего раствора, г/дм ³
Замачивание при всех способах стирки	40-50	40-60 (2-3 ст. лож.)
Ручная стирка (без кипячения)	50-60	80-100 (4-5 ст. лож.)
В стиральной машине активаторного типа	50-80	80-100 (4-5 ст. лож.)
Для очистки металлических поверхностей от смолистых и масляных загрязнений при ремонте машин, тракторов и др. техники	50-80	10-20 (0,5-1 ст. лож.)
Для чистки производственных помещений, для мойки оборудования на предприятиях пищевой промышленности, общественного питания	35-40	5-10 (0,25-0,5 ст. лож.)

Таблица 2. Технические характеристики моющего средства МС-37

Внешний вид	Гранулы или порошок
Массовая доля поверхностно-активных веществ, %, не менее	5
Массовая доля силиката натрия в пересчете на SiO ₂ , %, не менее	7
Массовая доля фосфорных солей в пересчете на P ₂ O ₅ %, не менее	3
Массовая доля углекислого натрия, %, не более	55

Таблица 3. Условия применения моющего средства МС-37

Способ очистки	Концентрация рабочего раствора, г/дм ³	Рабочая температура, °С
Струйные моечные машины	5-10	75-80
Циркуляционные моечные установки	5-10	50-75
Моечные машины погружного типа	10-25	85-90
Погружные моечные установки	10-15	60-80

Таблица 4. Моющее средство МС-8

Назначение:	Обезжиривание деталей, узлов и агрегатов, двигателей внутреннего сгорания автомобилей, сельхозмашин от трудноудаляемых смолистых и масляных загрязнений при техническом обслуживании и ремонте.
Метод очистки:	Струйный, погружной (с механическими средствами возбуждения), электрохимические, ультразвуковые, вибрационные установки
Температура °С:	75-85
Время, мин:	5-15

Таблица 5. Основные характеристики моющего средства Deosan TC 86

Внешний вид:	Прозрачная, бледно-зеленая жидкость
Относительная плотность (при 20°C):	1,20
pH (1% раствор при 20°C):	12,5
ХПК	20 г O ₂ /кг
Содержание азота (N)	нет
Содержание фосфора (P)	2 г/кг

Таблица 6. Показатели качества моющего средства МЛ-51

Показатель	Норма (масс.,%)
Массовая доля силиката натрия в пересчете на SiO ₂ , %	6,0-9,0
Массовая доля триполифосфата натрия в пересчете на P ₂ O ₅ , %, не менее	10
Массовая доля общей щелочности в пересчете на Na ₂ O, %	25,0-30,0
Показатель концентрации водородных ионов, pH, в пределах	10-12

Таблица 7. Технические характеристики моющего средства Вертолин-74

Наименование показателя	Норма
внешний вид при температуре 20 °С	текучая жидкость светло-коричневого цвета
показатели концентрации водородных ионов (рН) 1% водного раствора средства	8,0 - 9,2
содержание спирторастворимых органических веществ, %	не менее 36
содержание ТА, %	до 11
содержание воды, %	не более 64

Таблица 8. Химический состав моющих средств

Компоненты моющих средств	Марка моющих средств						
	Лабомид-101	Лабомид-203	МС-6	МС-8	МС-15	МС-16	Темп-100
Кальцинированная сода	50	50	40	38	44—42	40	40,5
Тринатрийфосфат	—	—	—	—	—	—	20
Триполифосфат натрия	30	30	25	25	22	26	15
Метасиликат натрия	16,5	10	29	29	28	28	20
Карбамид	—	—	—	—	—	—	2,8
Синтанол ДС-10	3,5	8	6	—	—	—	1,5
Синтамид-5	—	—	—	8	—	—	—
Алкилсульфаты	—	2	—	—	—	—	—
Оксифос-Б	—	—	—	—	6—8	—	—
Синтамид-510	—	—	—	—	—	4	—
Оксифос КД-6	—	—	—	—	—	—	0,5

Основными методами, используемыми для очистки отработанных моющих растворов являются коагуляция, ионный обмен, флотация и электрофлотация, центрифугирование [55, 56, 57, 58]. В результате всех этих процессов в очищенной воде все еще содержатся ПАВ с концентрацией до 20 мг/л и технические масла. ПАВ пагубно влияют на рост и развитие водных и растительных организмов, а также замедляют процесс самоочищения природных вод.

1.1.3 Технология очистки деталей, включающая регенерацию моющего средства

По степени совершенства систем регенерации отработанных ТМС современные технологии очистки могут быть разделены на три основные группы, представленные на рис. 1 [29].

Первая группа представляет собой технологию очистки, предусматривающую использование моечных установок без возможности регенерации растворов ТМС. Несмотря на отсутствие регенерации МС данные установки занимают значимое место в технологиях очистки.

Такие моечные установки используют в качестве очистителей моющие средства, техническую воду, органические растворители. Вода может быть как холодной, так и нагретой вплоть до температуры кипения. Моечные установки без систем регенерации могут быть передвижными, характеризующимися высоким расходом МС за счет подачи его струей под давлением 1-16 МПа и невысокой степенью очистки, или стационарными, осуществляющими очистку методом погружения активацией моющего действия ультразвуком, перемешиванием, вибрацией и другими способами [30, 31].

Технологические схемы очистки и возможности их оформления приведены на рис. 2-7 и табл. 9.

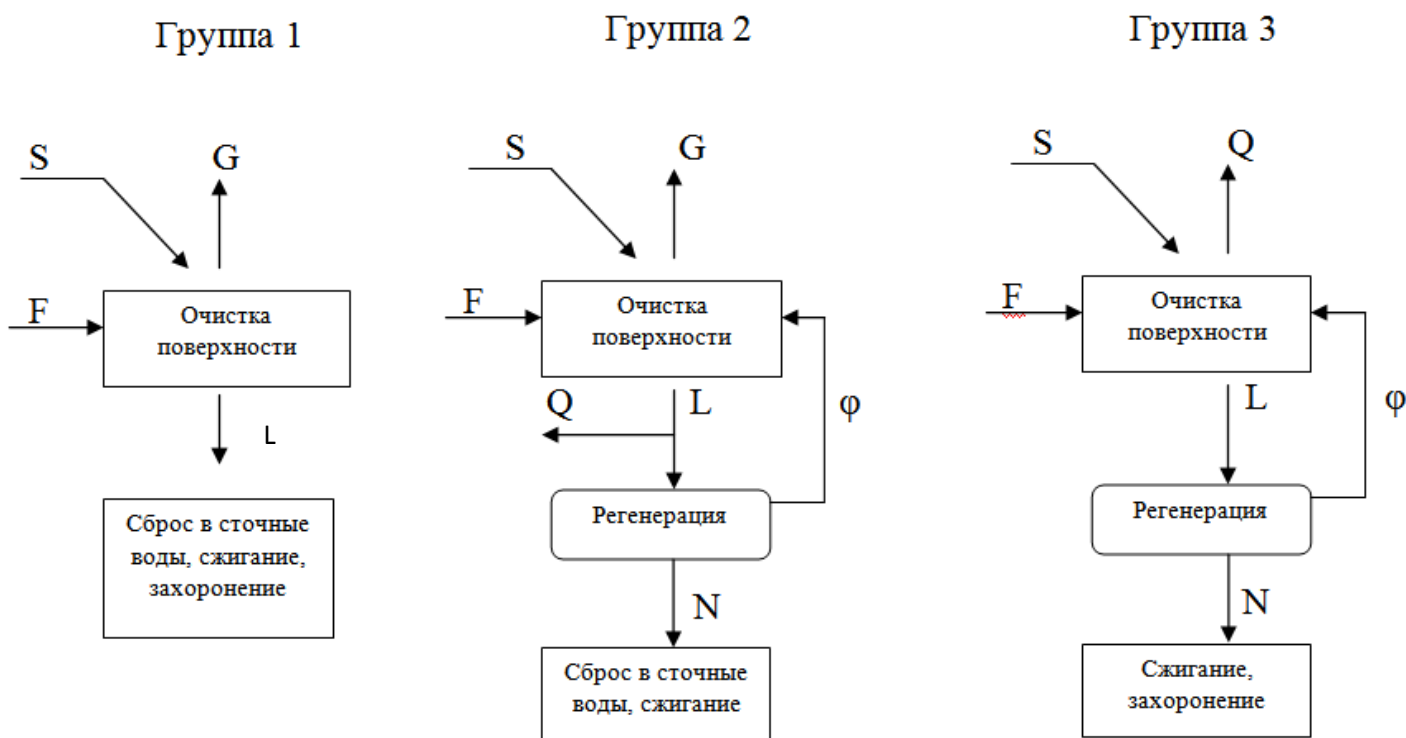


Рисунок 1 – Классификация технологических схем очистки деталей

S – изделия с загрязнителями (нефтепродукты, механические примеси); F – исходное МС; L – отработанное МС; ϕ – регенерирование МС; G – потери МС в атмосферу; N – шлам, включающий нефтепродукты и механические примеси; Q – удаляемое загрязненное МС

Моющий раствор в конечном итоге становится непригодным для очистки деталей из-за накопления в нем загрязнителей, и его сливают в очистные сооружения, либо, разбавляя водой, в водоемы [32, 33].

Вторая группа технологических схем очистки характеризуется наличием системы регенерации ТМС. Регенерация осуществляется методами осаждения, фильтрации, флотации, коагуляции и др. Водный раствор, очищенный от загрязнителей, смешивается с расходующимися в процессах очистки и регенерации компонентами и направляется на очистку деталей. В данной группе используются МС, способные к регенерации ограниченное число раз. Т.е. после насыщения моющего раствора неудаляемыми примесями он выводится с установки.

Третья группа характеризуется использованием в качестве МС органических растворителей. Для регенерации отработанного растворителя пользуются перегонкой. Перегонка осуществляется за счет испарения растворителя в моечных ваннах, дистилляторах или ректификационных колоннах. Силикагель служит для дополнительной сушки растворителя, а, с помощью пропускания растворителя через слой активированного угля, осуществляют его очистку от масляных загрязнений. Для того, чтобы вернуть растворитель на стадию очищения, отслеживают показатели рН (кислотность), содержание ПАВ и, если требуется, добавляют щелочные стабилизаторы [46].

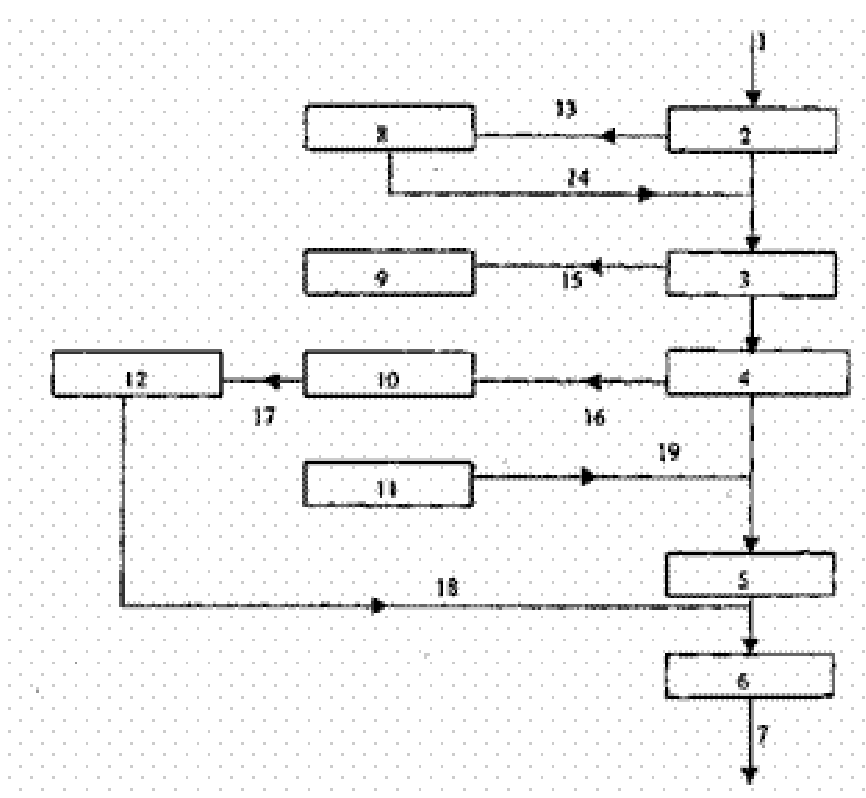


Рисунок 2 - Технологическая схема очистной станции с механической очисткой сточных вод

1 – сточная вода; 2 – решетки; 3 – песколовки; 4 – отстойники; 5 – смесители; 6 – контактный резервуар; 7 – выпуск; 8 – дробилки; 9 – песковые площадки; 10 – метантенки; 11 – хлораторная; 12 – иловые площадки; 13 – отбросы; 14 – пульпа; 15 – песчаная пульпа; 16 – сырой осадок; 17 – сброженный осадок; 18 - дренажная вода; 19 – хлорная вода

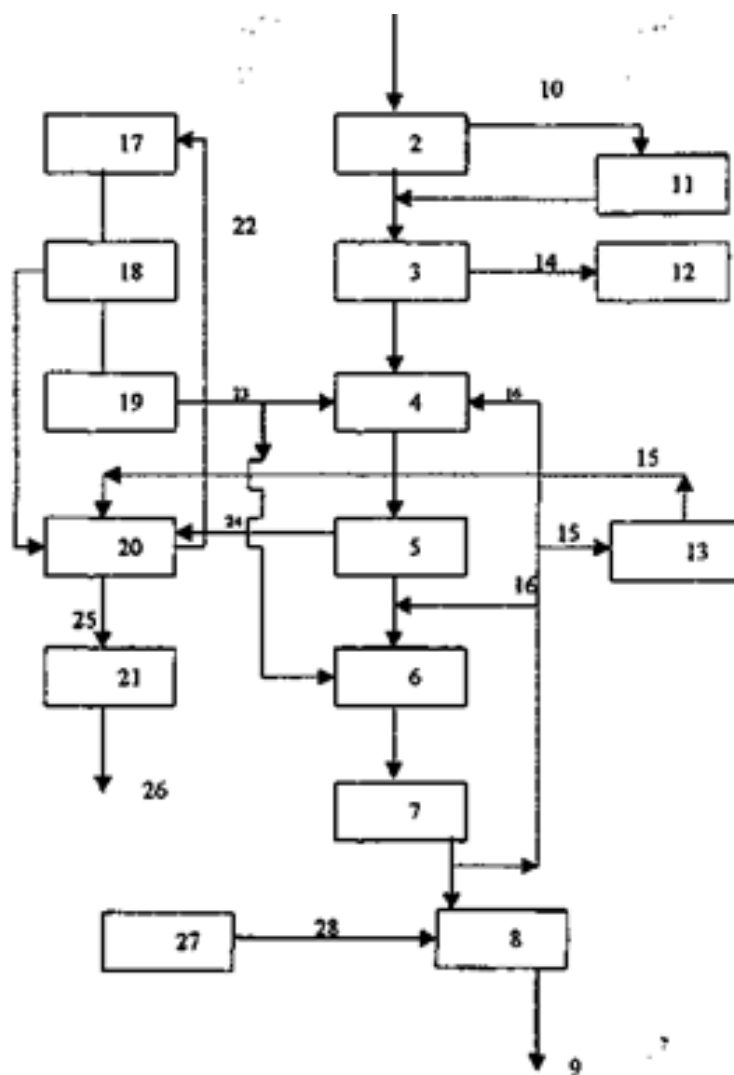


Рисунок 3 - Технологическая схема очистной станции с биологической очисткой сточных вод в аэротенках

1 – сточная вода; 2 – решетки; 3 – песколовки; 4 – преаэраторы; 5 – первичные отстойники; 6 – аэротенки; 7 – вторичные отстойники; 8 – контактный резервуар; 9 – выпуск; 10 – отбросы; 11 – дробилки; 12 – песковые площадки; 13 – илоуплотнители; 14 – песок; 15 – избыточный активный ил; 16 – циркуляционный активный ил; 17 – газгольдеры; 18 – котельная; 19 – машинное здание; 20 – метантеки; 21 – цех механического обезвоживания сброженного осадка; 22 – газ; 23 – сжатый воздух; 24 – сырой осадок; 25 – сброженный осадок; 26 – на удобрение; 27 – хлораторная установка; 28 – хлорная вода

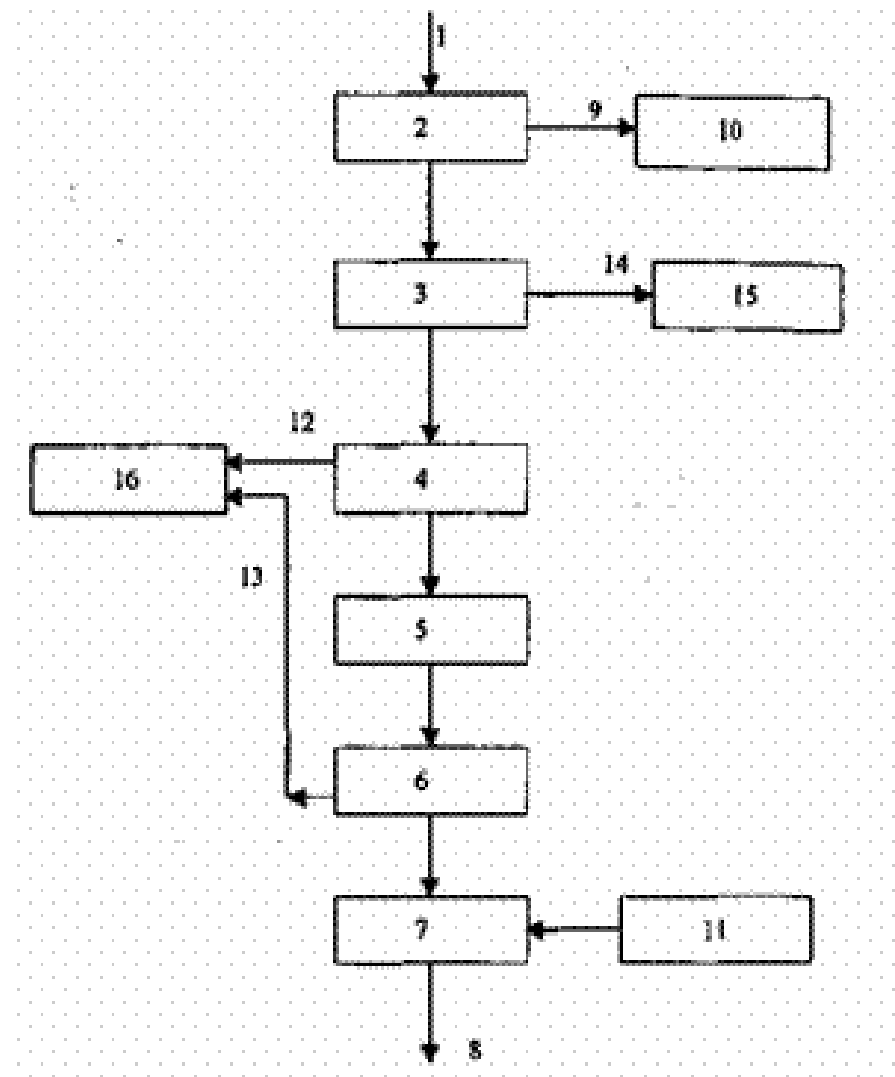


Рисунок 4 - Технологическая схема очистной станции с биологической очисткой сточных вод на биофильтрах

1 – сточная вода; 2 – решетки; 3 – песколовки; 4 – первичные отстойники; 5 – биофильтры; 6 – вторичные отстойники; 7 – контактный резервуар; 8 – выпуск; 9 – отбросы; 10 – дробилки; 11 – хлораторная установка; 12 – осадок из первичных отстойников; 13 – биопленка из вторичных отстойников; 14 – песок; 15 – бункер песка; 16- иловые площадки

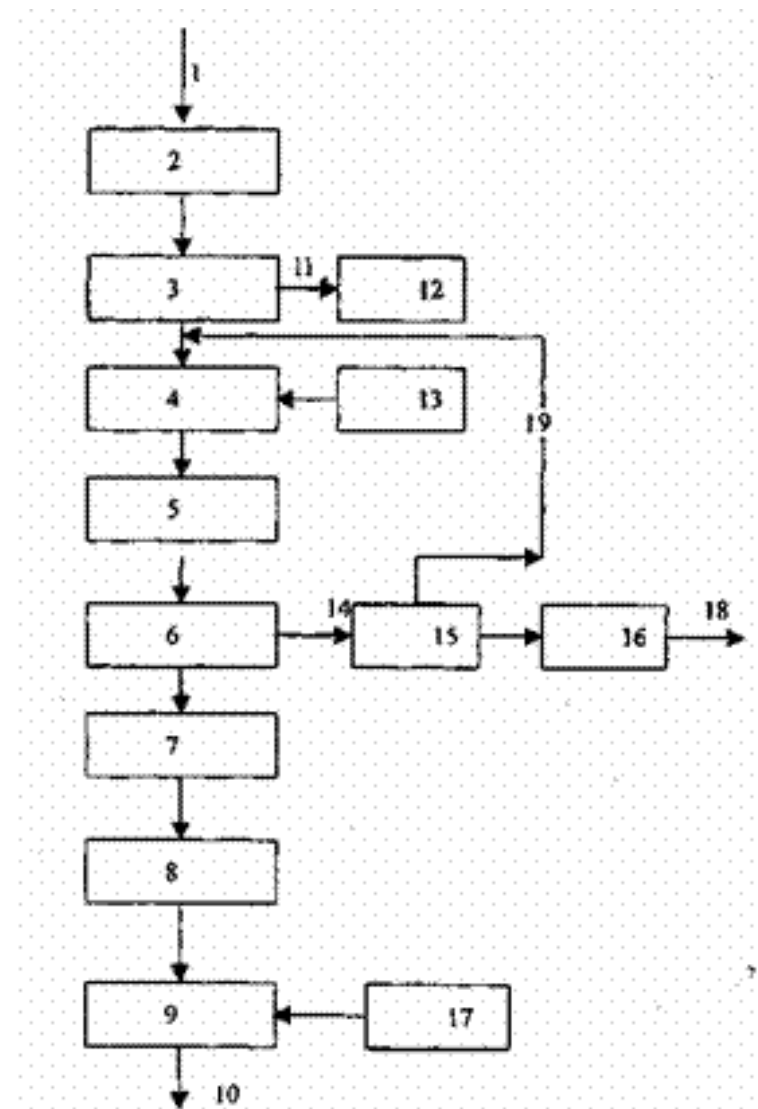
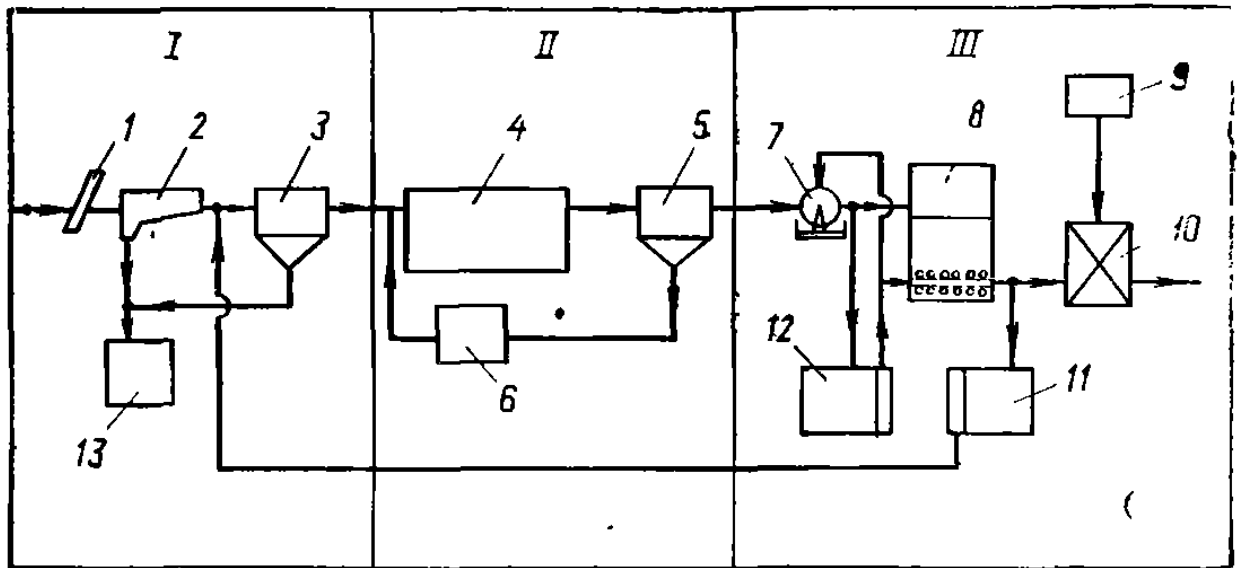


Рисунок 5 - Технологическая схема очистной станции с физико-химической очисткой сточных вод

1 – сточная вода; 2 – решетки; 3 – песколовки; 4 – смеситель; 5 – камера хлопьеобразования; 6 – горизонтальные отстойники; 7 – барабанные сетки; 8 – фильтры; 9 – контактный резервуар; 10 – выпуск в водоем; 11 – песок; 12 – бункер песка; 13 – приготовление и дозирование реагентов; 14 – осадок; 15 – осадкоуплотнители; 16 – центрифуги; 17 – хлораторная; 18 – шлам; 19 – отстоянная вода



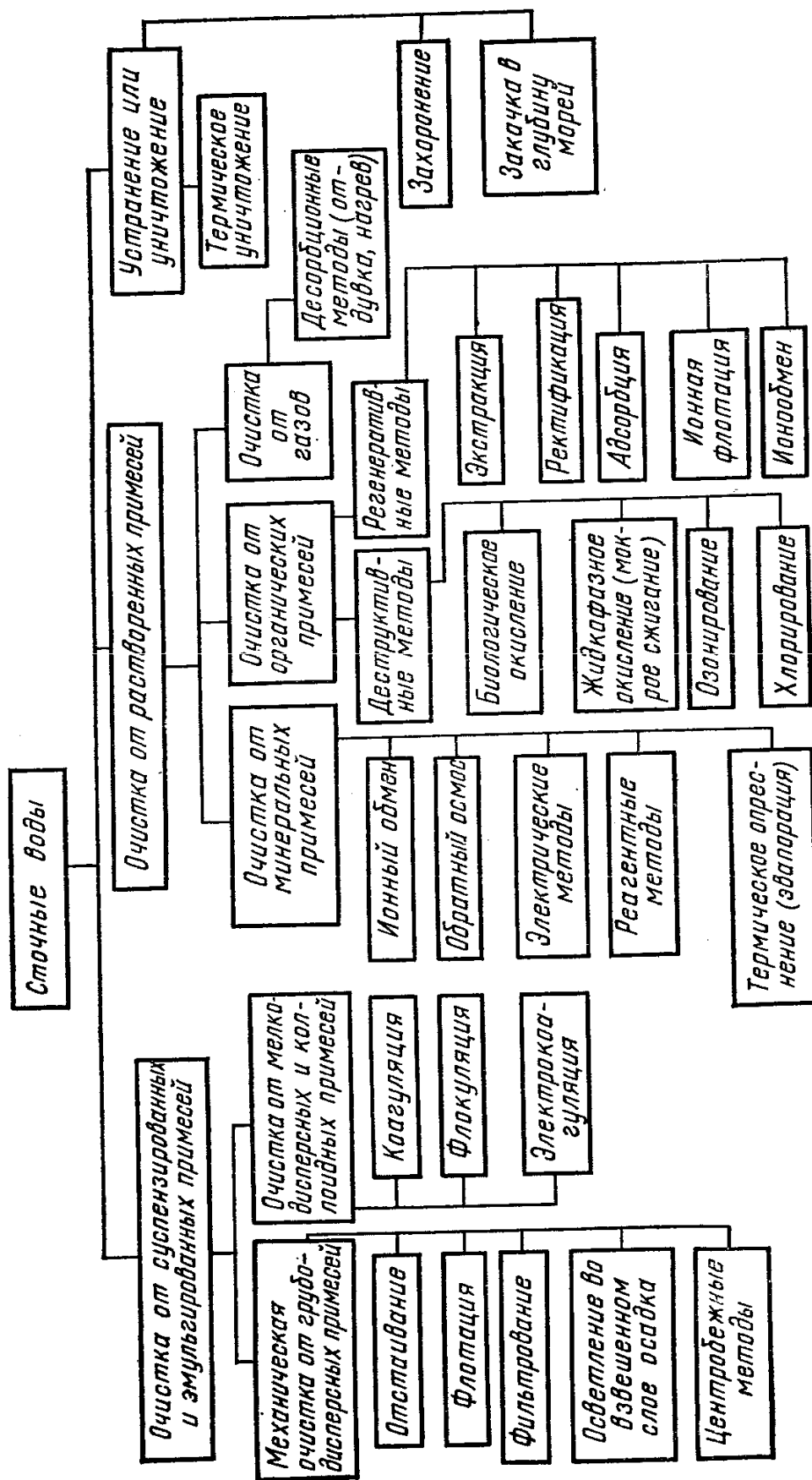
I — механическая очистка; *II* — биологическая очистка; *III* — доочистка фильтрованием;
 1 — решетка; 2 — песколовка; 3 — первичный отстойник; 4 — аэротенк; 5 — вторичный отстойник; 6 — регенератор активного ила; 7 — сетчатый барабанный фильтр; 8 — фильтр с зеринстой загрузкой; 9 — установка для хлорирования; 10 — контактный резервуар; 11 — резервуар сброса промывных вод; 12 — резервуар-накопитель промывной воды; 13 — песковые площадки.

Рисунок 6 — Технологическая схема очистки сточных вод с доочисткой на фильтровальных сооружениях

Таблица 9. Типы фильтров для доочистки сточных вод

Тип фильтра	Направление фильтрования	Фильтрующий материал	Размер зерен загрузки, мм	Высота фильтрующего слоя, м	Скорость фильтрации, м/ч		Интенсивность промывки фильтра л/(м ² с)		Продолжительность промывки (продукции), мин	
					нормальный режим	форсированный режим	водой	воздухом	водой	воздухом
Скорый одно-слойный	Сверху вниз	Песок, антрацит и др	0,8—3,0	1,0—1,2	6—8	8—10	6—8	18—25	8	5
Скорый двух-слойный	То же	Антрацит, песок	1,0—2,5	0,4—0,5	8—10	10—12	16—18	—	7—8	—
			0,6—1,25	0,6—0,7	8—10	10—12	16—18	—	7—8	—
Скорый много-слойный	»	Керамзит, антрацит, песок	1,0—2,5	0,3—0,4	10—12	12—14	16—18	—	7—8	—
			0,8—1,8	0,3—0,4	10—12	12—14	16—18	—	7—8	—
			0,6—1,25	0,4—0,5	10—12	12—14	16—18	—	7—8	—
Контактный	Сверху вниз	Керамзит, алголит, песок	2,0—3,0	0,3—0,4	10—12	12—14	16—18	—	7—8	—
			1,25—2,3	0,3—0,4	10—12	12—14	16—18	—	7—8	—
			0,7—1,25	0,4—0,5	10—12	12—14	16—18	—	7—8	—
Скорый одно-слойный	Сверху вниз	Песок, керамзит, антрацит и др.	0,8—3,0	1,0—1,2	8—12	12—14	6—8	18—25	8	5
С плавающей загрузкой ФПЗ-2	То же	Гранулы вспененного полистирола	0,6—1,5	1,0	0,6—1,5	—	10	—	3—4	—
			1,5—2,5	1,0	0,6—1,5	—	10	—	3—4	—
Каркасно-защипной	Сверху вниз	Гравий, песок	40—60	1,8	10	—	6—8	8—10	10—12	10—12
			0,8—1,0	0,9	10	—	6—8	8—10	10—12	10—12

Рисунок 7. Классификация основных методов очистки сточных вод химических производств



1.2 Токсикологический анализ сточных вод

Водные растворы отработанных ТМС состоят из воды, растворенных в ней органических и неорганических веществ – компонентов нефтепродуктов, частиц металла, сложных эфиров, глицерина, минеральных частиц, продуктов химического взаимодействия жирных кислот, ПАВ, растворимых в воде натриевых солей стеариновой кислоты.

Нерастворимые вещества в воде могут либо оседать на дно, либо всплывать на поверхность, либо оставаться в растворе, образуя эмульсии.

Основные источники загрязнения ТМС и их слияния на водные организмы:

1) Поверхностно-активные вещества

К ним относят органические соединения амфифильного строения. Молекулы веществ такого строения имеют в своём составе полярную часть - гидрофильный компонент - и неполярную часть (углеводородную) - гидрофобный компонент. Такие вещества относят к 3 классу опасности. Основное свойство ПАВ - снижение поверхностного натяжения.

Первое место в производстве ПАВ занимают анионные вещества. Чаще всего это карбоновые кислоты, соли карбоновых кислот, алкилсульфаты (сульфоэфиры), алкилсульфонаты и алкил-арилсульфонаты. Распространены также мыла жирных и смоляных кислот натрия и калия, продукты сульфирования высших жирных кислот, олефинов, алкилбензолов.

Неионогенные ПАВ - эфиры полиэтиленгликолей – занимают второе место среди ПАВ по объему производства в промышленности. Получают из путем присоединения окиси этилена к алифатическим спиртам, алкилфенолам, карбоновым кислотам и др. веществам с атомом водорода, способным к реакции.

На поверхности воды ПАВ образуют пленку, препятствующую газообмену между атмосферой и водой, т.о. снижая степень насыщения кислородом воды.

Загрязняет водные объекты и множество промежуточных продуктов распада ПАВ – спирты, кетоны, альдегиды, кислоты органической природы, фенолы и др., образующиеся при биохимическом окислении.

ПАВ также способны к гидролизу. Продукты гидролиза способны вызывать бурный рост растений, которые в процессе отмирания и гниения загрязняют водоемы.

Отрицательным свойством ПАВ с точки зрения гигиены является их высокая пенообразующая способность. При концентрациях ПАВ 5-15 мг/дм³ у рыб теряется слизистый покров, при более высоких концентрациях наблюдается кровотечение жабр [26].

Даже небольшие значения концентрации ПАВ вынуждают пресноводных пиявок открепляться со своих прежних мест посадки, в результате чего их уносит течением.

Эти примеры наглядно показывают ущерб, наносимый экосистеме даже мылами концентрациями ПАВ в водоемах.

2) Нефтепродукты

Нефтепродукты представлены смесью углеводородов и индивидуальных химических соединений, получаемых из нефти и газов. Сюда же относятся различные виды топлив - бензин, керосин, дизельное топливо и др. – смазочные материалы, нефтехимическое сырье.

Легкие нефтепродукты образуют на поверхности воды пленку, которая препятствует газообмену воды с атмосферой, способствует гибели живых организмов.

Смазочные и минеральные масла, являясь тяжелыми нефтепродуктами, имеют 3 класс опасности. Вещества, входящие в состав данных нефтепродуктов, представлены длинными углеводородными цепями (от 18 и более). Чаще всего масла представлены смесью парафинов нормального и разветвленного строения, нафтенов и ароматических углеводородов с алкильными цепями.

Минеральные масла, попадающие в водоемы, оседают на дне, оказывая пагубное влияние не только на живые организмы, но и на водно-физические свойства почв. Растения, корни которых обволакиваются нефтепродуктами, гибнут из-за недостатка влаги [28].

3) Минеральные загрязнители

Чаще всего минеральные загрязнители представлены соединениями свинца, кадмия, хрома, меди, фтора и др.

Тяжелые металлы, поглощаясь живыми микроорганизмами, затем передаются более высокоорганизованным организмам по пищевой цепочке [24]. Воды становятся мутной из-за образования в результате окисления солей этих металлов в воде и образования более стойких окрашенных осадков.

Соединения меди и цинка имеют 2-3 классы опасности. Их токсичное действие усиливает кислой средой. Например, медь и алюминий в кислой среде могут достигать смертельных для водных организмов концентраций. Будучи не очень опасными по отдельности, некоторые загрязнители при совместном взаимодействии (например, медь с кадмием) становятся ядами.

Из всего вышесказанного следует, что попадание отработанных водных растворов ТМС в водоемы оказывает вредоносное воздействие на свойства воды и почвы, а также на водные организмы. Поэтому сточные воды должны быть предварительно очищены от вышеописанных соединений.

Требования к качеству сточных вод приведены в табл. 10 - 14

Таблица 10. Предельно-допустимые концентрации веществ в водных объектах

№п/п	Анализируемые показатели	ПДКрыб-хоз (Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 №20 и СанПиН 2.1.5.980-00)	ПДКкульт-быт (ГН 2.1.5.1315-03 с изменениями ГН 2.1.5.2280-07 и СанПиН 2.1.5.980-00)
1	2	3	4
1	Прозрачность, см		Не ниже 20
2	Взвешенные вещества, мг/л		В черте населенных мест при сбросе сточных вод, производстве работ на водном объекте и в прибрежной зоне содержание взвешенных веществ в контрольном створе (пункте) не должно увеличиваться по сравнению с естественными условиями более чем на 0,75 мг/куб. дм
3	Сухой остаток, мг/л		1000
4	рН		6,5-8,5
5	БПК ₅ , мгО ₂ /л		4
6	ХПК, мгО/л		30
7	Растворенный кислород О ₂ , мг/л		Не менее 4
8	Хлориды Cl, мг/л	300	350
9	Сульфаты SO ₄ , мг/л	100	500
10	Фосфаты (полифосфаты) Me _n (PO ₃) _n , Me _{n+2} P _n O _{3n+1} , Me _n H ₂ P _n O _{3n+1} , мг/л	0,05 (олиготрофные водоемы) 0,15 (мезотрофные водоемы) 0,2 (для эфтрофных водоемов) (0,61 по фосфат-иону)	3,5 (1,14 по фосфору)
11	Ион аммония NH ₄ ⁺ , мг/л	0,5 (0,4 по азоту)	1,5 по азоту (1,93 по иону аммония)

Продолжение табл. 10

1	2	3	4
12	Нитрит-ион NO ₂ ⁻ , мг/л	0,08 <i>(0,02 по азоту)</i>	3,3 <i>(1 по азоту)</i>
13	Нитрат-ион NO ₃ , мг/л	40 <i>(9 по азоту)</i>	45 <i>(10,16 по азоту)</i>
14	Железо общее Fe, мг/л	0,1	0,3
15	Марганец Mn, мг/л	0,01	0,1
16	Медь Cu, мг/л	0,001	1
17	Цинк Zn, мг/л	0,01	1
18	Свинец Pb, мг/л	0,006	0,01
19	Хром ³⁺ Cr, мг/л	0,07	
20	Хром ⁶⁺ Cr, мг/л	0,02	0,05
21	Хром общий Cr, мг/л		0,05
22	Алюминий Al, мг/л	0,04	0,2
23	Никель Ni, мг/л	0,01	0,02
24	Кадмий Cd, мг/л	0,005	0,001
25	Кобальт Co, мг/л	0,01	0,1
26	Сульфиды, мг/л	0,005 Для олиготроф. водоемов 0,0005	0,05
27	АПАВ, мг/л	0,1	0,5
28	Нефтепродукты, мг/л	0,05	0,3
29	Фенол (другое название – гидроксибензол или карбо-ловая кислота) C ₆ H ₅ OH, мг/л	0,001	0,001*
30	Формальдегид, мг/л	0,1	0,05
31	Мышьяк	0,05	0,01
32	Кальций	180	
33	Магний	40	50
34	Калий	50 (10 для водоемов с минерализацией до 100 мг/л)	
35	Селен	0,002	0,01
36	Фториды (фтор для климатического III района)	0,05 (в дополнение к фоновому содержанию фторидов, но не выше их суммарного содержания 0,75 мг/л)	1,2
37	Натрий	120,0	200
38	Молибден	0,001	0,07

Таблица 11. Гигиенические требования к составу и свойствам воды водных объектов в пунктах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

Показатели состава и свойств воды водного объекта	Категории водопользования	
	Для централизованного или нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения, а также для водоснабжения пищевых предприятий	Для купания, спорта и отдыха населения, а также водоемы в черте населенных мест
1	2	3
Взвешенные вещества*	Содержание взвешенных веществ не должно увеличиваться больше, чем на:	
	0,25 мг/дм ³	0,75 мг/дм ³
	<p>Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм³ природных минеральных веществ, допускается увеличение содержания взвешенных веществ в воде в пределах 5%.</p> <p>Взвеси со скоростью выпадения более 0,4 мм/сек для проточных водоемов и более 0,2 мм/сек для водохранилищ к спуску запрещаются.</p>	
Плавающие примеси (вещества)	На поверхности водоема не должны обнаруживаться плавающие пленки, пятна минеральных масел и скопление других примесей.	
Запахи	Вода не должна приобретать несвойственных ей запахов интенсивностью более 1 балла, обнаруживаемых:	
	непосредственно или при последующем хлорировании или других способах обработки	непосредственно
Окраска	Не должна обнаруживаться в столбике	
	20 см	10 см
Температура	Летняя температура воды в результате спуска сточных вод не должна повышаться более чем на 3°С по сравнению со среднемесячной температурой самого жаркого месяца года за последние 10 лет	
Водородный показатель (рН)	Не должен выходить за пределы 6,5 – 8,5	

Продолжение табл. 11		
1	2	3
Минеральный состав	Не должен превышать по сухому остатку 1000 мг/дм ³ , в том числе хлоридов 350 мг/дм ³ , сульфатов 500 мг/дм ³	
Растворенный кислород	Не должен быть менее 4 мг/дм в любой период года, в пробе, отобранной до 12 часов дня	
ВПК полное	Не должно превышать при 20° С:	
	3,0 мг О ₂ /дм ³	6,0 мг О ₂ /дм ³
ХПК	Не должно превышать:	
	15,0 мг О ₂ /дм ³	30,0 мг О ₂ /дм ³
Возбудители заболеваний	Вода не должна содержать возбудителей заболеваний	
Лактозоположительные кишечные палочки (ЛКП)	Не более 10000 в дм ³	Не более 5000 в дм ³
Колифаги (в бляшкообразующих единицах)	Не более 100 в дм ³	Не более 100 в дм ³
Жизнеспособные яйца гельминтов (аскарид, власоглав, токсокар, фасциол), онкосферы тениид и жизнеспособные цисты патогенных кишечных простейших	Не должны содержаться в 1 дм ³	
Химические вещества	Не должны содержаться в концентрациях, превышающих ПДК или ОДУ	

Таблица 12. ПДК тяжелых металлов в стоках, сбрасываемых предприятиями в городскую канализацию, применяемые в различных странах и городах

Страна, город	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺	Fe (общ)
США	2,07	1,48	2,38	-	-
Германия	0,5	2	0,5	-	3
Австрия	0,5	2	0,5	0,5	-
Европейский союз, ЕС	0,5	0,5	0,5	0,5	-
Литва	1	1	0,5	1	-
Беларусь, Минск	1	5	0,44	2,5	3,3
Российская Федерация					
Киржач	0,0001	0,001	0,001	0,014	0,006
Калуга	0,0026	0,0036	0,012	0,029	1,98
Мценск	0,0009	0,04	0,028	0,01	0,1
Тула	0,0125	0,06	0,04	0,1	3,0
Казань	0,08	0,066	0,01	0,4	0,6
Орел	0,01	0,08	0,06	3,6	1
Ижевск	0,23	0,21	0,04	1,35	0,4
Сергиев Посад	0,73	0,11	0,14	2,4	1,2
Москва	0,5	2	0,5	1	3
ПДК питьевой воды	1	5	0,1	0,5	0,3
ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	1	1	0,1	0,5	0,3
ПДК для рыбохозяйственных водоемов	0,001	0,01	0,01	0,07	0,1

Таблица 13. ПДК вредных веществ

Показатели качества воды, химические вещества	Допустимые значения показателей качества и ингредиентов по категориям:				
	Питьевая вода СанПиН 2.1.4.107 4-01	2 кат. ГОСТ 9.314	3 кат. ГОСТ 9.314 (Дистиллированная вода ГОСТ 6709)	ПДК рыбохозяйственных водоемов (РХ)	ПДК Европейского союза (ЕС)
1	2	3	4	5	6
рН	6,0-9,0	6,5-8,5	5,4-6,6	6,5-8,5	6,5-8,5
Мутность, мг/л	1,5	1,5	-	-	-
Железо (Fe), мг/л	0,3	0,1	0,05	0,1	2-20
Медь (Cu, суммарно), мг/л	1	0,3	0,02	0,001	0,1-4
Цинк (Zn^{2+}), мг/л	5	1,5	0,2	0,01	0,5-0,7
Кадмий (Cd, суммарно), мг/л	0,001	-	-	0,005	0,01-0,6
Никель (Ni^{2+}), мг/л	0,1	1	-	0,01	0,5-3
Хром (Cr^{6+}), мг/л	0,05	-	-	0,02	0,1-0,5
Хром (Cr^{3+}), мг/л	0,5	0,5	-	0,07	0,5-5
Алюминий (Al^{3+}), мг/л	0,5	-	-	0,04	1-10
Свинец (Pb, суммарно), мг/л	0,03	-	-	0,006	0,2-1
ИТМ, суммарно, мг/л	-	5	0,4	-	-
Кремний (Si), мг/л	10	-	-	1 (по SiO_3^{2-})	-
Мышьяк (As, сумм.), мг/л	0,05	-	-	0,05	-

Продолжение табл. 13

1	2	3	4	5	6
Сурьма (Sb), мг/л	0,05	-	-	-	-
Кальций (Ca ²⁺), мг/л	-	-	-	180	-
Жесткость, мг-экв/л	7	6	-	-	-
Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/л	500	50	0,5	-	-
Хлориды (Cl ⁻), мг/л	350	35	0,02	-	-
Нитраты (NO ₃ ⁻), мг/л	45	15	0,2	-	-
Фосфаты (PO ₄ ³⁻), мг/л	3,5	3,5	1	-	-
Аммиак и аммонийные соли, мг/л	-	5	0,02	-	-
Остаточный хлор (своб./связ.), мг/л	0,3-0,5 / 0,8-1,2	1,7	-	-	-
Нефтепро- дукты, мг/л	0,1	0,3	-	0,05	0,1-5
ПАВ (ани- онные), мг/л	0,5	1	-	-	-
ХПК, мг/л	-	50	-	-	150-400
Окисляе- мость пер- манганатная, мг/л	5	-	-	-	-
Сухой оста- ток, мг/л	1000	400	5	-	-
Удельная электриче- ская прово- димость, См/м (при 20°С)	2x10 ⁻³	1x10 ⁻³	5x10 ⁻⁴	-	-

Таблица 14. Химическое потребление кислорода ХПК и биологическое потребление кислорода БПК

Вещество	БПК	ХПК	Вещество	БПК	ХПК
1	2	3	4	5	6
Акриловая кислота	0,83	1,33	Пальмитиновая кислота	2,03	2,87
Анилин	1,9	2,41	Пиридин	2,02	3,13
Ацетон	1,68	2,17	Пропионовый альдегид	1,19	2,2
Ацетальдегид	1,07	1,82	Пропионовая кислота	1,4	1,82
Альгинат натрия	0,58	0,84	Пропиленгликоль	1,52	1,69
Амид циануровой кислоты	не окисляется	1,42	Пропиловый спирт	1,51	2,16
Бензол	1,15	3,07	Пропилбензол	1,4	-
Бензин (крекинг)	0,11	3,54	Сахароза	0,49	1,12
Бензойная кислота	1,61	1,97	Стеариновая кислота	1,79	2,94
Бензоат натрия	1,07	-	Стирол	1,6	3,17
Валериановый альдегид	1,28	2,6	Триэтиламин	0,5	2,2
Винил толуол	0,13	3,1	Триэтанолламин	0,68	1,62
Винилацетат	1	1,68	Толуол	1,02	3,13
Глюкоза	0,54	0,92	Уксусная кислота	0,86	1,07
Глицерин	0,86	1,23	Канифолевое мыло	1,2	2,1
Гликолевая кислота	0,45	0,63	Капролактам	2,1	2,22
Гидрохинон	0,76	1,89	Керосин	0,16	-
Гликоль (глицин)	1,26	1,5	Мазут	0,33	3,3
Диметиламид	1,4	2,15	Масляный альдегид	1,23	3,7
Диэтиленгликоль	0,17	1,27	Метанол (метиловый спирт)	0,98	1,5
Дихлоруксусная кислота	0,2	0,37	Метакрезол (метилфенол)	1,56	2,52
Диметилформаид	0,1	1,54	Муравьиная кислота	0,28	0,35
Диметилгидрозин	1,3	2,1	Трикрезилфосфат	1,3	2,2
Диэтиламин	1,31	2,95	Трибутилфосфат	0,1	2,16
Диэтанолламин	0,54	1,75	Трихлорэтилен	0,33	0,55
Изопрен	0,55	3,13	Уксуснокислый кальций	0,18	0,64
Изопропанол	1,68	2,39	Фенол	1,1	2,38
Изобутанол	1,78	-	Формальдегид	0,72	1,07
Изобутилацетат	2,05	2,2	Фталевая кислота	1	1,14

Продолжение табл. 14

1	2	3	4	5	6
Метилэтилкетон	0,11	3,54	Фурфурол	1,4	0,37
Метакриламид	0,9	1,7	Хлороформ	не окисляется	0,37
Метилстирол	1,58	3,11	Хлорофос	не окисляется	-
Монохлоруксусная кислота	0,3	0,6	Цианистый алил	1,4	2,15
Нефть	0,3-0,43	3-4,3	Щавелевая кислота	0,16	0,18
Некаль (бутилнафталин сульфонат)	0,07	1,09	Этанол (этиловый спирт)	1,82	2,08
Ортокрезол	1,56	2,52	Этиленгликоль	0,95	0,26
Сульфобензойная кислота	0,12	1,11	Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)	1,5	1,88

1.3 Анализ существующих методов очистки отработанных растворов ТМС

1.3.1 Основные способы очистки сточной воды

Требуемое качество очищаемой воды определяет выбор технологии очистки сточных вод (Приложение Д).

Механическая очистка является основой. Очистка стокой осуществляется с помощью решеток, песколовок, нефтеловушек, отстойников и др. устройств. Данные устройства предназначены для задержания основной массы минеральных загрязнений и предотвращения поломки – износа и забивания – аппаратуры, следующей за блоком механической очистки.

Часть нефтепродуктов и грубодисперсные механические примеси удаляются с помощью песколовок, которые в технологических схемах находятся после первичных отстойников.

Основная часть нефтепродуктов (до 70%) в составе сточных вод улавливается нефтеловушками, способными удалять как плавающие на поверхности воды, так и осадки нефтепродуктов.

Наиболее конструкционно простыми, дешевыми и не требующими больших энергозатрат являются регенерационные системы, пользующиеся методами отстаивания. Например, многоходовые отстойники [34]. Механические примеси осаждаются на дно отстойника, в то время как масляный шлам всплывает на поверхность. Загрязнители из отстойников удаляют вручную, струей жидкости или же скребковыми механизмами. Недостатками отстойников являются низкая эффективность очистки воды от мелкодисперсных частиц и нефтепродуктов, длительное время очистки и необходимость наличия больших площадей.

Под действием центробежных сил в напорных гидроциклонах осуществляется более эффективное отделение масляного шлама и твердых частиц от раствора [35, 36, 37].

Механические примеси из жидкой фазы отделяют с помощью фильтров. Фильтрующий материал может быть представлен кварцевым песком, графитом, коксом, сетками из синтетических волокон и т.д. Фильтры устанавливаются после отстойников и гидроциклонов для увеличения их срока службы [39]. Недостатками фильтрации являются частая замена фильтров, низкая производительность и низкая эффективность очистки стоков от металлов.

Методы коагуляции, электрокоагуляции и флокуляции используются для укрупнения частиц, отделяемых от МС, для большей эффективности регенерации. Коагуляция основана на образовании в результате химической реакции малорастворимого или нерастворимого соединения, которое берет на себя функции центра образования хлопьевидных структур. Глинозем или же-

лезный купорос чаще всего используются в качестве коагулянтов в устройствах очистки сточных вод [40].

Флокуляция применяется для ускорения процесса коагуляции, увеличения скорости осаждения и повышения качества очистки стоков. Осуществляется она за счет добавления специальных веществ – флокулянтов: крахмал, полиакриламид, поливиниловый спирт и др.

Дополнительно вводимые ПАВ разрушают устойчивые эмульсии, при этом подавляя моющую способность регенерированного МС.

Методы флотации и электрофлотации основаны на использовании поверхностных явлений между конденсированной и газовой фазами и применяется для очистки МС от масел и механических частиц. Применение данных методов обеспечивает очень тонкую очистку стоков от примесей. Для этого требуется дополнительный ввод химических веществ - полиакриамида, солей первичных алифатических аминов, изопропилксантогената калия и др. – для улучшения смачивания флотируемых частиц пузырьками газа. Перед флотатором обычно устанавливаются отстойник, гидроциклоны и другие устройства для отделения основных количеств механических загрязнений.

Электрофлотационный метод основан на пропускании постоянного электрического тока через водный раствор с образованием мелких пузырьков газов – водорода, кислорода, равномерно распределенных по всему объему очищаемой жидкости. Пузырьки газа двигаясь вверх захватывают дисперсные частицы загрязнений и флотируют их на поверхность. В результате чего образуется устойчивый слой – флотошлам, содержащий также и отдельные растворимые загрязнения, адсорбировавшиеся на дисперсных частицах [41].

Метод адсорбции применяется для очистки от нефтепродуктов, существующих в тонкоэмульгированном и растворенном состоянии, сточных вод. Активированные угли чаще всего применяются в качестве сорбентов [42].

Данный способ очистки требует регенерации адсорбента, что затрудняет технологический процесс и является причиной появления новых загрязняющих природу отходов.

Металлические частицы могут быть извлечены из растворов магнитными уловителями [43, 44]. Диамагнитные механические примеси и нефтепродукты не могут быть удалены данным методом.

Основными недостатками всех вышеописанных методов являются: невозможность удаления растворенных нефтепродуктов из состава отработанных ТМС, мелкодисперсных частиц (менее 0,5 мкм) и водорастворимых продуктов взаимодействия масел с компонентами МС. В результате неочищенные растворы, предварительно разбавленные водой, сливаются в природные водоемы [45].

Оптимальным методом очистки с созданием замкнутого водооборотного цикла является ультрафильтрация.

1.3.2 Ультрафильтрационный метод очистки

Ультрафильтрация занимает промежуточное положение между микрофильтрацией и обратным осмосом. Диапазоны размеров задерживаемых частиц приведены в табл. 15.

Основными материалами, из которых изготавливаются мембраны, являются полимеры растительного происхождения - целлюлоза, продукты ее модификации; синтетического происхождения - полипропилен, полистирол, поливинилхлорид и др.; силикатные стекла, металлы, углеродные материалы (графит, сажа), керамические материалы (оксиды, карбиды, нитриды металлов) и композиционные материалы [61,62].

Таблица 15 – Спектр фильтрации

	Область ионов	Молекулярная область	Макромолекулярная область	Область микрочастиц	
Средний размер пор, мкм	0.001	0.01	0.1	1.0	10
Процесс разделения	Ультрафильтрация				
	Грубая фильтрация				
	Обратный осмос		Микрофильтрация		

Мембраны, из которых изготавливают мембранные элементы, могут быть плоской (полотна, листы, ленты), трубчатой (цилиндры), капиллярного и волоконного строения [63, 63].

Мембранное разделение осуществляется двумя способами (рис. 2): тупиковый способ (происходит накапливание загрязнений на поверхности мембран) (рис. 8а); проточный способ (происходит постоянное выведение пермеата и концентрата) (рис. 8б и 8в). Преимущество проточного перед тупиковым способом является отсутствие частиц загрязнений на поверхности мембран при тангенциальном подводе разделяемой жидкости.

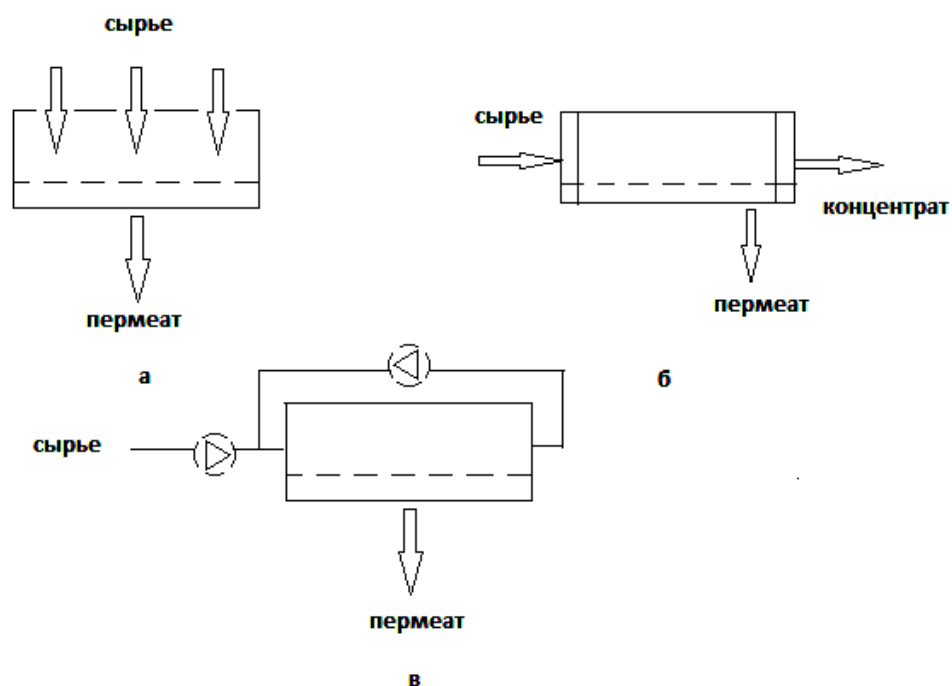


Рисунок 8 – Способы мембранного разделения.

Установка ультраfiltrации имеет следующие режимы работы: фильтрование, обратная промывка, химически усиленная промывка. Производительность мембранных аппаратов с течением времени падает, т.к. поверхность мембран сорбирует различные частицы загрязнений на своей поверхности, что увеличивает гидравлическое сопротивление мембранных установок. Поэтому раз в год должны осуществляться промывка мембран специальными реагентами (кислотными и щелочными) [63].

Область применения ультраfiltrационных процессов чрезвычайно широка [64, 65, 66]. Данный метод может быть применен и к очистке водных растворов ТМС, которые представляют собой эмульсии «масло в воде», стабилизированные ПАВ.

Мембранные аппараты типа «фильтр-пресс» показаны на рис. 8-16.

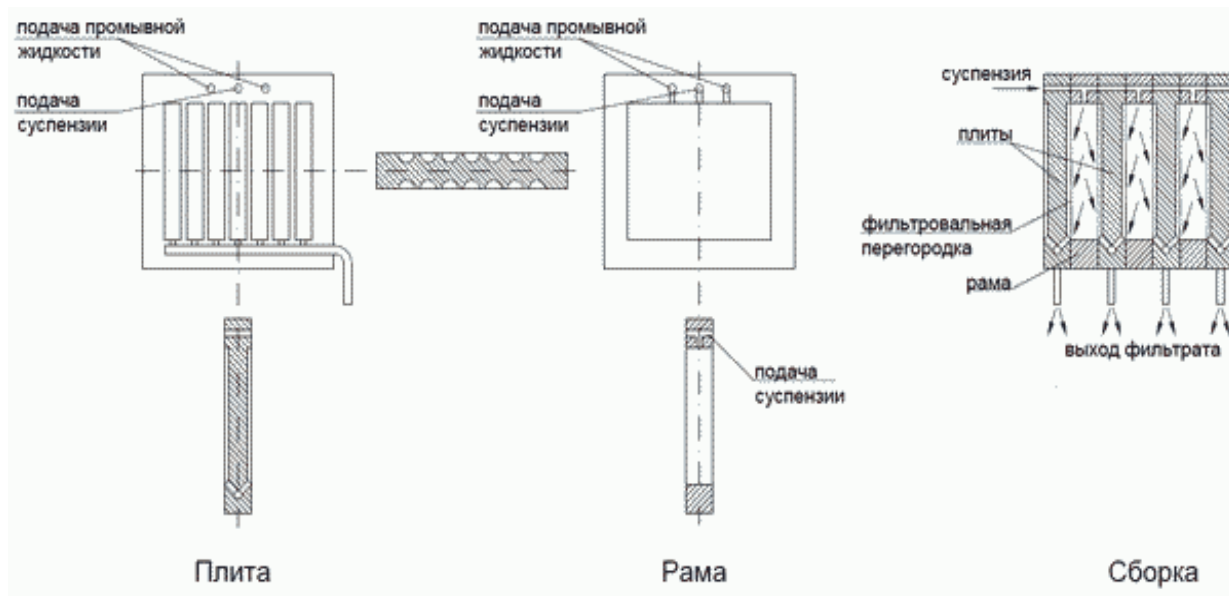


Рисунок 9. Фильтр-пресс

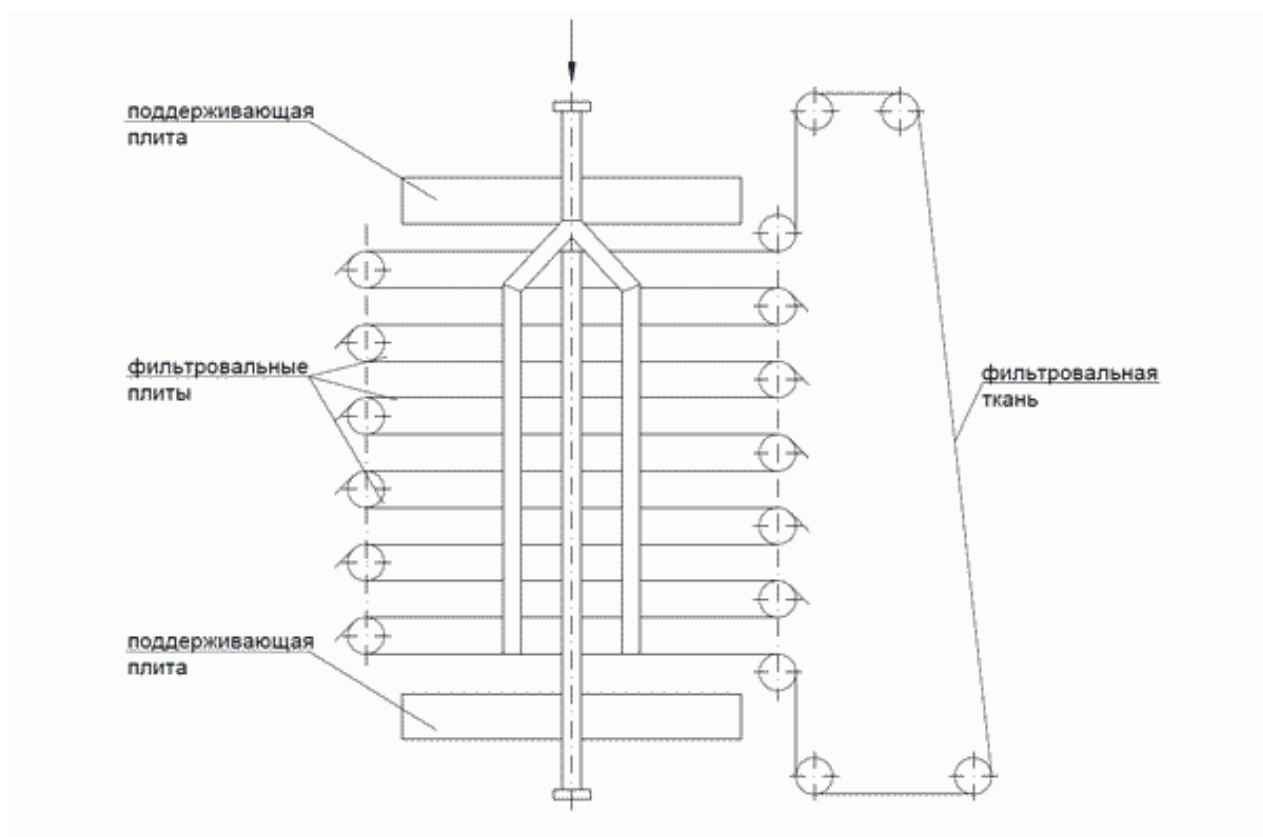


Рисунок 10. Автоматизированный фильтр-пресс

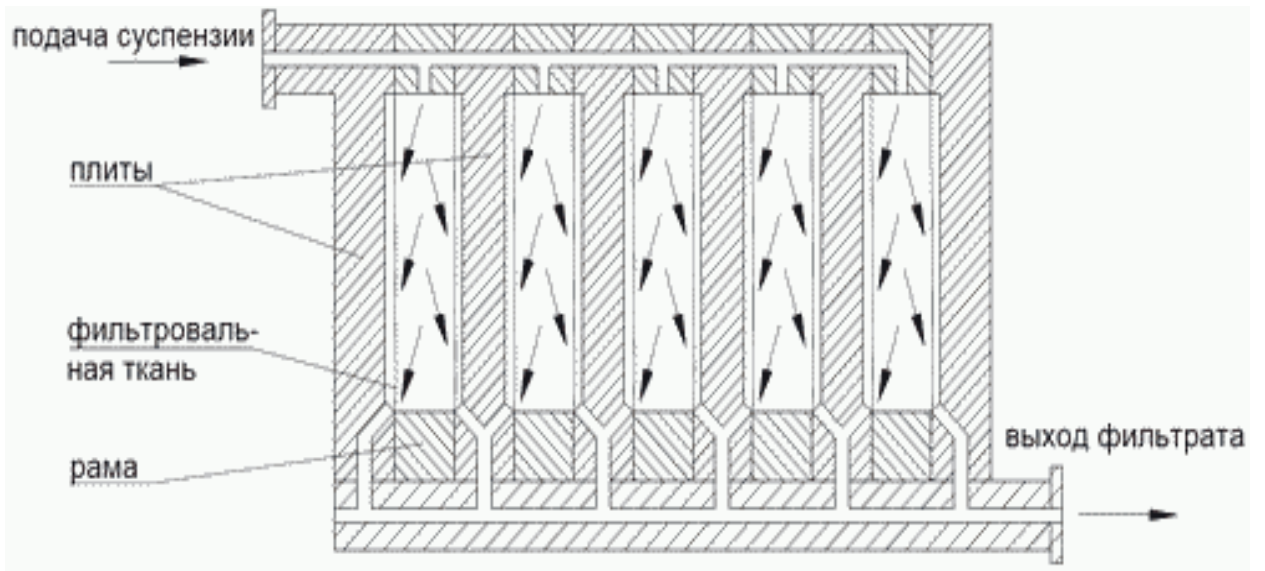


Рисунок 11. Рамный фильтр-пресс

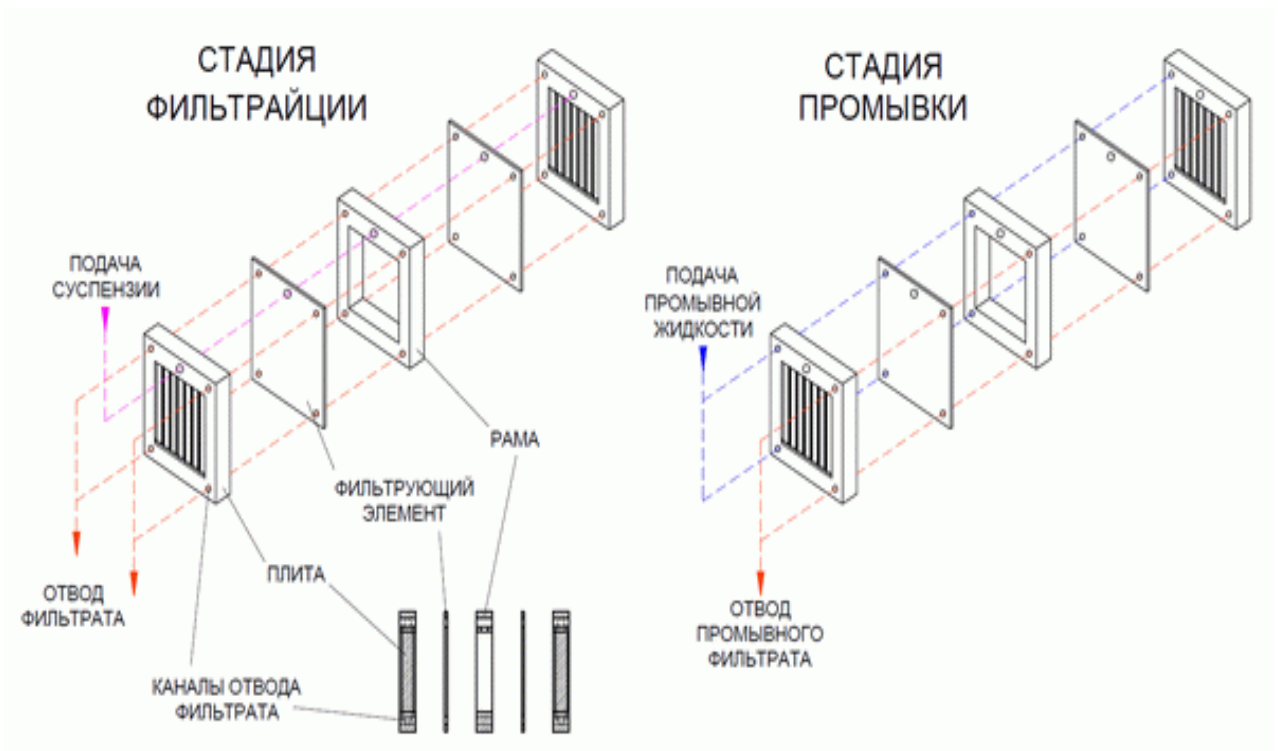


Рисунок 12. Схема работы рамного фильтр-пресса

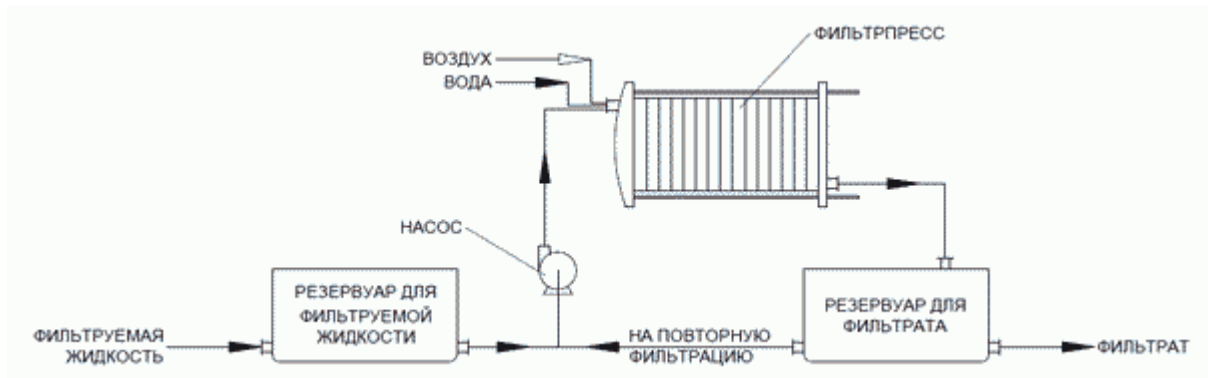


Рисунок 13. Схема фильтрации на фильтр-прессе

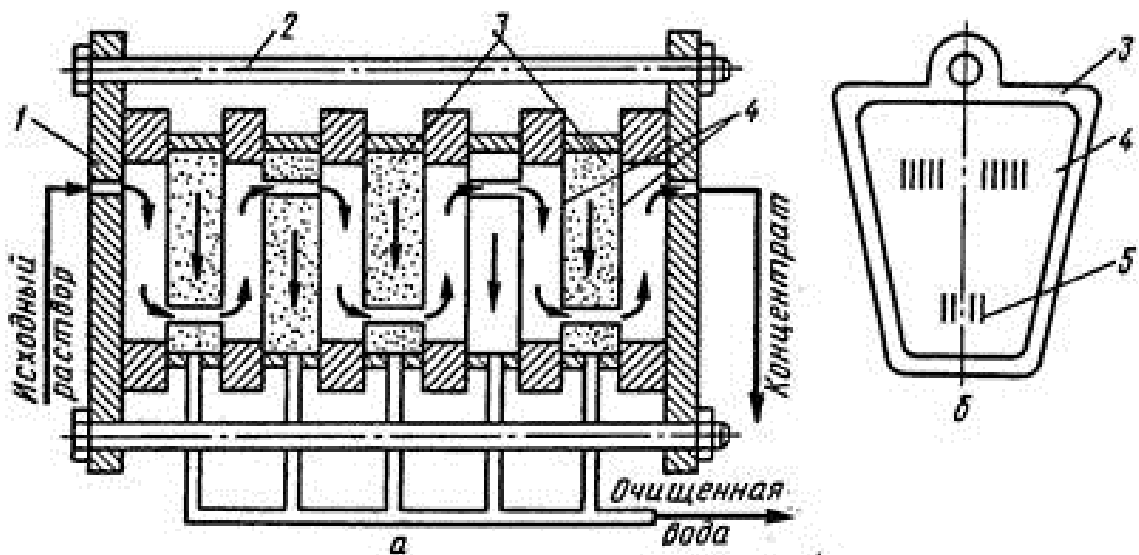


Рисунок 14. Мембранный фильтр-пресс (а) и «подложка» (б)

1 — плита; 2 — стяжной болт; 3 — «подложка»; 4 — мембрана;
5 — отверстие.

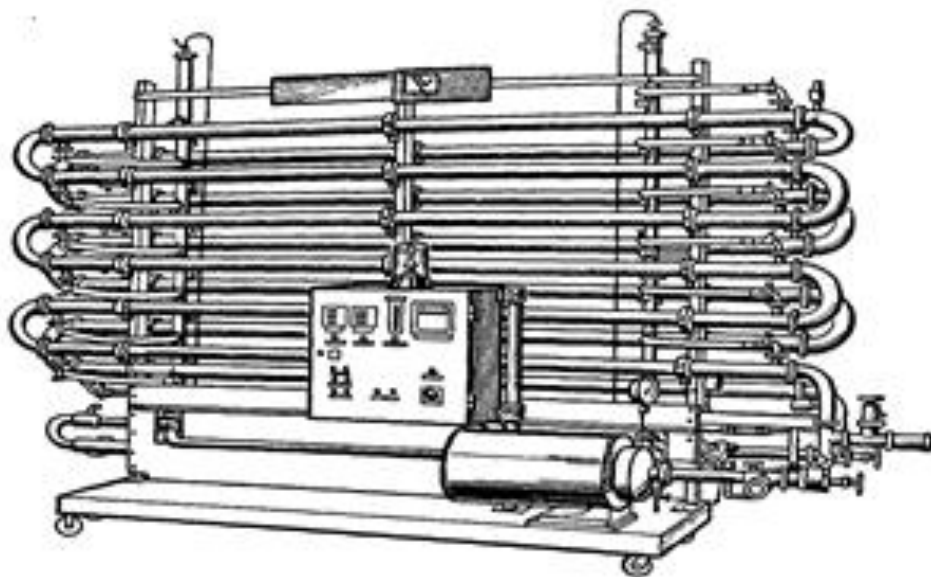


Рисунок 15. Мембранный аппарат с цилиндрическими фильтрующими элементами

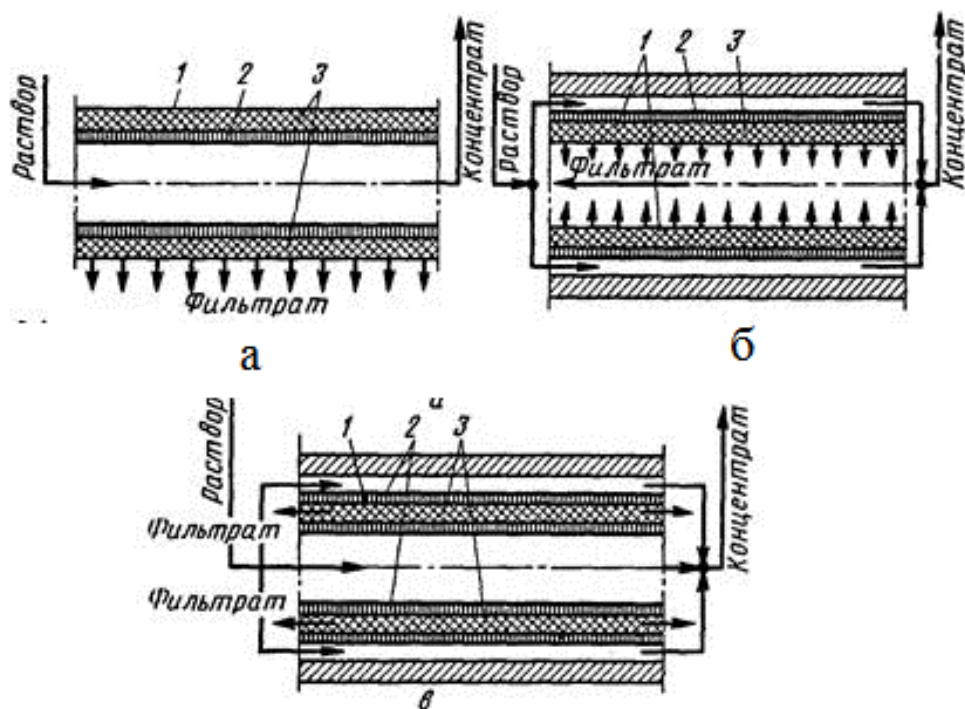


Рисунок 16. Цилиндрические фильтрующие элементы с различным расположением мембраны

*а - на внутренней поверхности дренажного каркаса; б — на внешней;
в- комбинированно; 1 — труба; 2 — мембрана; 3 — «подложка»*

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной цели нами были решены следующие задачи:

5. Разработана методика количественного определения ПАВ в растворах ТМС;
6. Подобрана методика количественного определения в отработанных растворах ТМС минеральных;
7. Определено влияние внешних факторов на работу (селективность и проницаемость) различных ультрафильтрационных мембран;
8. На основании полученных результатов разработана технологическая схема регенерации отработанных растворов МС.

Количественный анализ ПАВ может быть осуществим многими методами. Например, титриметрическим [48], весовым и спектрофотометрическим [49], фотоколориметрическим [50], с помощью реактива Драгенфорда [51]. Однако из-за наличия в составе ТМС различных органических и неорганических компонентов количество методов определения ПАВ в таких растворах резко уменьшается. Ввиду вышесказанного необходима разработка универсального - быстрого, точного и избирательного - метода количественного определения ПАВ (неионогенных и анионоактивных) в загрязненных маслами растворах ТМС.

2.1 Выбор объектов исследования

2.1.1 Подбор ПАВ

Технические моющие средства Вертолин-74Б и МС-15 были выбраны нами в качестве объектов исследования из-за большого распространения в

промышленности. Вертолин-74Б содержит в своем составе неионогенные ПАВ, в то время как МС-15 – анионные ПАВ.

12% неионогенных ПАВ (5% синтамида-5, 7% синтанола ДС-10) содержит в своем составе Вертолин-74Б и представляет собой трудногорючую жидкость светло-коричневого цвета, хорошо растворимую в воде, рН 8-9,2. Предназначается он для межоперационной промывки приборов и сборочных единиц из черных и цветных металлов, авиадеталей, топливной аппаратуры, и их реконсервации. Им также обезжиривают полированные металлические поверхности, при этом удаляя остатки полировальных паст. Изделия после промывки Вертолином и сушки отличаются стойкостью к атмосферной коррозии на период 10-20 суток межоперационного хранения.

Входящий в состав Вертолина синтаמיד-5 представлен полиэтиленгликолевыми эфирами моноэтаноламидов ($C_nH_{2n+1}CONH-CH_2CH_2O(C_2H_4O)_mH$, где $n = 10 - 16$; $m = 5 - 6$). На вид это желтая, хорошо растворимая в воде, этаноле и бензоле, пастообразная масса.

Синтанол ДС-10 - моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов ($C_nH_{2n+1}O-(C_2H_4O)_mH$, где $n = 10 - 18$; $m = 8 - 10$). Желтоватая паста, хорошо растворимая в воде, устойчивая в растворах минеральных кислот, щелочей, солей, в жесткой воде.

Анионоактивное ПАВ – оксифос Б – входит в состав МС-15 в количестве 6%. Данное МС используется для очистки изделий, агрегатов, машин от смолянистых и масляных загрязнений. Очистка осуществляется погружным методом.

Оксифос Б представляет собой вязкую светло-коричневую непрозрачную жидкость, хорошо растворимую в воде, состава $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$, где $n = 8 - 10$; $m = 6$.

2.1.2 Подбор мембран

В качестве исследуемых мембран были выбраны мембраны с радиусом пор в пределах 0.17 – 0.24 нм. Именно такие размеры пор должны хорошо удерживать не только масла, но и ПАВ.

В данной работе мы исследовали пять типов ультрафильтрационных мембран, выпускаемых серийно: полиамидные на подложке УМП-II и УМП-100, ацетатцеллюлозная УАМ-500, на основе фторопласта УФФ и УФФК. (табл. 16-18)

Таблица 16. Рабочие характеристики мембран УМП

Марка мембраны	10	20	50	50M	100	200	П	ПП
Рабочее давление, МПа	0,1							
Минимальная производительность по дистиллированной воде, дм ³ /м ² ч	15	60	72	180	840	1560	100	100
мл/см ² мин	0,025	0,1	0,12	0,3	1,4	2,6	0,16	0,16
по цитохрому(12700Д)	95							
по миоглобину(17000Д)	95							
по гемоглобину(64500Д)	97							
молочного сырья	95							
по альбумину(67000Д)	97							
по гаммаглобулину(150000Д)	98							90

Таблица 17. Рабочие характеристики мембран УАМ

Марка мембраны	50П	100П	150П	300П	500П	1000П
1	2	3	4	5	6	7
Минимальная селективность, %						
по миоглобину (12700Д)	98,5			95,0		90,0
по альбумину (67000Д)	97,0					98,5

по γ -глобулину(150000Д)	98,5					
Рабочее давление, МПа	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Минимальная производительность по дистиллированной воде, дм ³ /м ² ч (мл/см ² мин)	12(0,002)	6(0,01)	14,8(0,028)	66(0,11)	186(0,31)	1200(2,0)

Таблица 18. Технические характеристики мембран МФФК

Марка мембраны	МФФК-015	МФФК-025	МФФК-045	МФФК-065	МФФК-080
Размер пор, мкм	0,15	0,25	0,45	0,65	0,8
Производительность по этиловому спирту при P=0,05 МПа, дм ³ (м ² /час), не менее	1100	3200	7500	16000	25000
Точка пузырька по этанолу, МПа	0,18±0,03	0,12±0,04	0,05±0,02	0,04±0,01	0,03±0,01

2.1.3 Характеристика растворителей, использованных в работе

Характеристики растворителей, использованных в работе, приведены в таблицах 19-21.

Таблица 19. Характеристики тетрахлорметана

Общие	
Систематическое наименование	тетрахлорметан; перхлорметан
Традиционные названия	четырёххлористый углерод, углерод-тетрахлорид, фреон-10
Химическая формула	CCl_4
Физические свойства	
Состояние (ст. усл.)	жидкость
Молярная масса	153,82 г/моль
Плотность	1,5954 (при 20 °С) г/см ³
Термические свойства	
Температура плавления	-22,87 °С
Температура кипения	76,75 °С
Температура вспышки	не воспламеняется °С
Критическая точка	283,2 °С / 45 бар
Энтальпия образования (ст. усл.)	-139,3 (298 К) кДж/моль
Химические свойства	
Растворимость в воде	0,08 (25 °С)
Оптические свойства	
Показатель преломления	1,4607 (20 °С, для D-линии натрия)
Структура	Структура
Дипольный момент	0 Д
Безопасность	
Токсичность	токсично
ПДК	20

Таблица 20. Характеристики трихлорметана

Общие	
Хим. формула	$CHCl_3$
Физические свойства	
Состояние	бесцветная жидкость
Молярная масса	119,38 г/моль
Плотность	1,483 г/см ³
Термические свойства	
Т. плав.	-63,5 °С
Т. кип.	61,2 °С

Оптические свойства	
Показатель преломления	1,4467
Безопасность	
Токсичность	токсично
ПДК	20

Таблица 21. Характеристики гексана

Общие	
Систематическое наименование	гексан
Хим. формула	C_6H_{14}
Рац. формула	C_6H_{14}
Физические свойства	
Состояние	бесцветная жидкость
Молярная масса	86,18 г/моль
Плотность	0,6548 г/см ³
Термические свойства	
Т. плав.	-95 °С
Т. кип.	68 °С
Т. свспл.	240 °С
Кр. давл.	29,61 атм
ПДК	300

2.2 Количественное определение неионогенных ПАВ в растворах Вертолина

Метод Брауна [52] был взят за основу определения неионогенных ПАВ. Основан данный метода на образовании в водной среде окрашенного в синий цвет комплекса молекул ПАВ с роданокобальтатом аммония. Оксипропиловые фрагменты ПАВ ответственны за образование такого комплекса, что показывает возможность участия атомов кислорода этих фрагментов в построении координационной оболочки ионов кобальта (II) $[Co(RO(CH_2CH_2O)_nH)]^{2+}$ $[Co(SCN)_4]^{2-}$. Данный метод является точным и хорошо воспроизводимым для анализа водных растворов ПАВ. Предваритель-

ными опытами было установлено, что для отработанных растворов ТМС данный метод показывает низкую воспроизводимость из-за наличия в растворах фосфатов и силикатов, мешающих определению ПАВ. Соответственно, методика Брауна должна быть усовершенствована. Для этого ПАВ, входящий в состав Вертолина, мы предварительно экстрагировали с помощью хлороформа. Далее подвергали хлороформный экстракт реакции с роданокобальтатом аммония и фотометрировали при длине волны $\lambda = 670$ нм.

Анализ проводился следующим образом:

1. 600 г роданистого аммония и 90 г нитрата кобальта (II) растворили в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой.

2. Стандартные водные растворы Вертолина с концентрацией 60, 50, 40, 25, 20, 10, 5, 2.5, 1 г/л готовили в мерных колбах на 250 мл.

3. В конической колбе на 20 мл смешали 0,9 г сульфата натрия и 0,5 мл 25% серной кислоты и добавили 5 мл стандартного раствора Вертолина. Тщательно перемешали полученную смесь в течение 10 мин до полного растворения соли. Наблюдается помутнение раствора, ПАВ в виде маслянистого слоя всплывают на поверхность из-за эффекта «высаливания». Это и способствовало в дальнейшем полной экстракции ПАВ хлороформом. Полученный раствор перенесли в делительную воронку на 50 мл и добавили к нему 5 мл хлороформа. В течение 1 минуты воронку с содержимым тщательно встряхивали и ожидали полного расслоения эмульсии на два слоя в течение 2 минут. Слили нижний хлороформный слой, а верхний слой – водный раствор – повторно экстрагировали 5 мл хлороформа. Вторую хлороформную вытяжку соединили с первой и добавили к ней 10 мл раствора роданокобальтата аммония. Раствор встряхивали в течение минуты до образования синей окраски комплекса и дали постоять в течение 2 минут. После чего хлороформный слой через вату, смоченную хлороформом, слили в пробирку и довели объем раствора хлороформом до отметки 15 мл. На фотоколориметре КФК-2 в кюветах

30 мл определили оптическую плотность раствора при $\lambda = 670$ нм. Каждый опыт осуществлялся минимум с тремя пробами стандартного раствора.

Калибровочная кривая представляет собой зависимость "концентрация Вертолина – оптическая плотность хлороформного экстракта".

Для сравнения аналогичным образом получены данные для построения калибровочной кривой по методике [52] без стадии экстракции.

4. Для того чтобы понять, подходит ли данная методика для анализа растворов Вертолина, загрязненных маслами, приготовили модельно-эмульсионные смеси Вертолина с индустриальным маслом И-40. Для этого к каждому стандартному раствору Вертолина объемом 100 мл добавили масло в количестве 4 г. Смесь нагрели до 60°C и интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Далее охладили полученную эмульсию до комнатной температуры и центрифугировали 10 минут при 6000 об/мин. Нижний водный слой отбирали пипеткой и определяли оптическую плотность $\lambda = 670$ нм.

Результаты эксперимента приведены в табл. 22 и рис. 16.

Таблица 22 – Значения оптической плотности растворов комплекса неионогенных ПАВ – роданокобальтата аммония (хлороформ, $\lambda = 670$ нм, $L = 3$ см)

Концентрация Вертолина, г/л	Оптическая плотность раствора комплекса		
	Стандартный раствор Вертолина		Модельно- эмульсионная смесь
	Методика, опи- санная в [52]	Экстракционный метод	
1	2	3	4
1	0.020	0.020	0.019
	0.020	0.020	0.020
	0.020	0.018	0.019

2.5	0.060	0.060	0.059
	0.060	0.055	0.060
	0.060	0.060	0.061
5	0.130	0.130	0.129
	0.130	0.120	0.130
	0.130	0.130	0.130
10	0.180	0.260	0.240
	0.170	0.250	0.250
	0.190	0.260	0.230
20	0.300	0.400	0.410
	0.290	0.380	0.400
	0.330	0.380	0.400
30	0.360	0.440	0.435
	0.330	0.450	0.440
	0.350	0.450	0.445
40	0.460	0.560	0.560
	0.460	0.550	0.560
	0.480	0.550	0.560
50	0.470	0.600	-
	0.470	0.580	-
	0.450	0.580	-
60	0.470	0.650	-
	0.465	0.660	-
	0.470	0.660	-

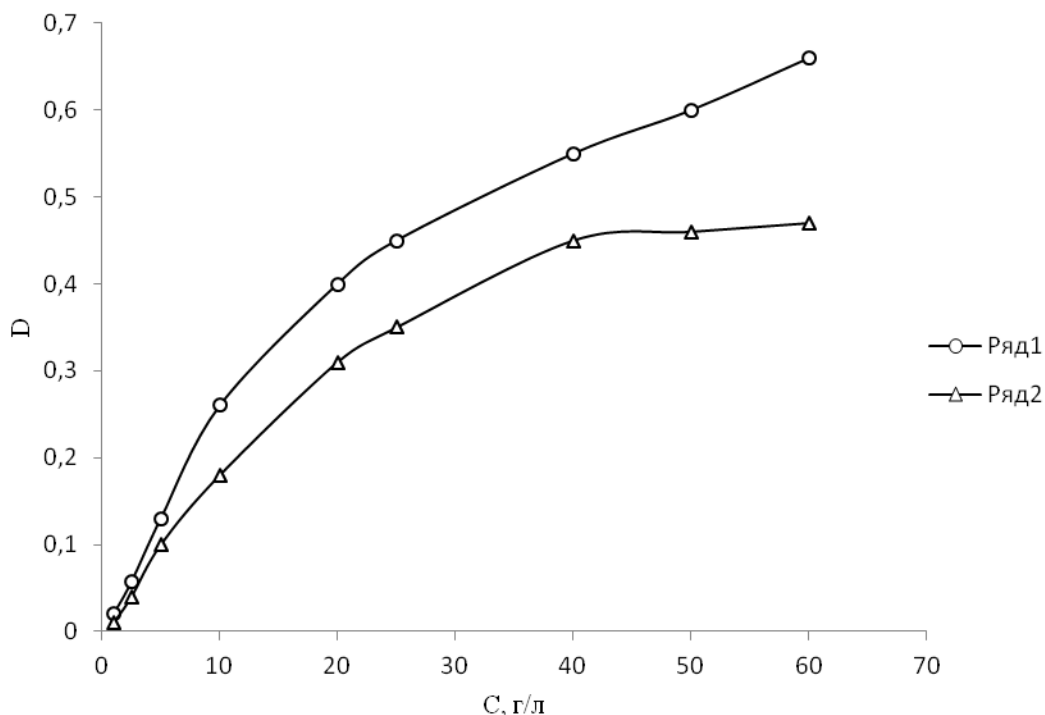


Рисунок 16 – Калибровочные кривые определения концентрации Вертолина.

Ряд 1 – кривая получена по предложенной методике;

Ряд 2 – кривая получена по методике Брауна

По сравнению с методикой Брауна предложенная нами методика дает более воспроизводимые результаты при определении концентрации неионогенных ПАВ и в чистых растворителях, и в эмульсионных системах «вода-масло». Разработанная методика позволяет определять количество ПАВ при концентрации Вертолина более 60 г/л, в то время как методика [52] – не более 40 г/л.

2.3 Количественное определение анионоактивного ПАВ в растворах МС-15.

Разработанная нами методика была использована для определения количества анионоактивного оксифоса Б, в состав молекулы которого входят оксиэтильные фрагменты, в растворах МС-15.

Анализ проводился по следующим образом:

1. Приготовили раствор роданокобальтата аммония (п. 1 раздел 2.1).
2. В мерных колбах на 250 мл приготовили стандартные водные растворы МС-15 с концентрацией 1, 2.5, 5, 10, 20, 25, 40, 50 г/л.
3. Определили оптическую плотность хлороформного экстракта при $\lambda = 590$ нм. Построили калибровочную кривую "концентрация МС-15 - оптическая плотность хлороформного раствора" (п. 3 раздел 2.1).
4. Приготовили модельно-эмульсионные смеси «стандартный раствор МС-15 (1, 2.5, 5, 10, 20, 25 г/л) – индустриальное масло И-40». К полученной смеси добавили сульфат натрия и 25% серную кислоту в соотношении 5 мл:0,9 г:0,5 мл соответственно. Далее эмульсию центрифугировали при 6000 об/мин в течение 10 мин после полного выделения углекислого газа. Анализировали нижний водный слой и по полученным данным строили калибровочную кривую.

Полученные результаты приведены в табл. 23 и рис. 17.

Таблица 23 – Значения оптической плотности растворов комплекса анионоактивного ПАВ – роданокобальтата аммония (хлороформ, $\lambda = 590$ нм, $L = 3$ см)

Концентрация МС-15, г/л	Оптическая плотность раствора комплекса	
	Экстракционный метод	Модельно-эмульсионная смесь
1	2	3
1	0.019	0.020
	0.020	0.020
	0.022	0.022
2.5	0.034	0.034
	0.035	0.036
	0.035	0.036
5	0.065	0.064
	0.066	0.064
	0.066	0.065
10	0.122	0.123
	0.127	0.128
	0.135	0.130
20	0.225	0.227
	0.231	0.230
	0.252	0.253
25	0.310	0.311
	0.313	0.311
	0.299	0.312
40	0.700	-
	0.715	-
	0.710	-

Продолжение табл. 23

1	2	3
50	0.820	-
	0.818	
	0.820	

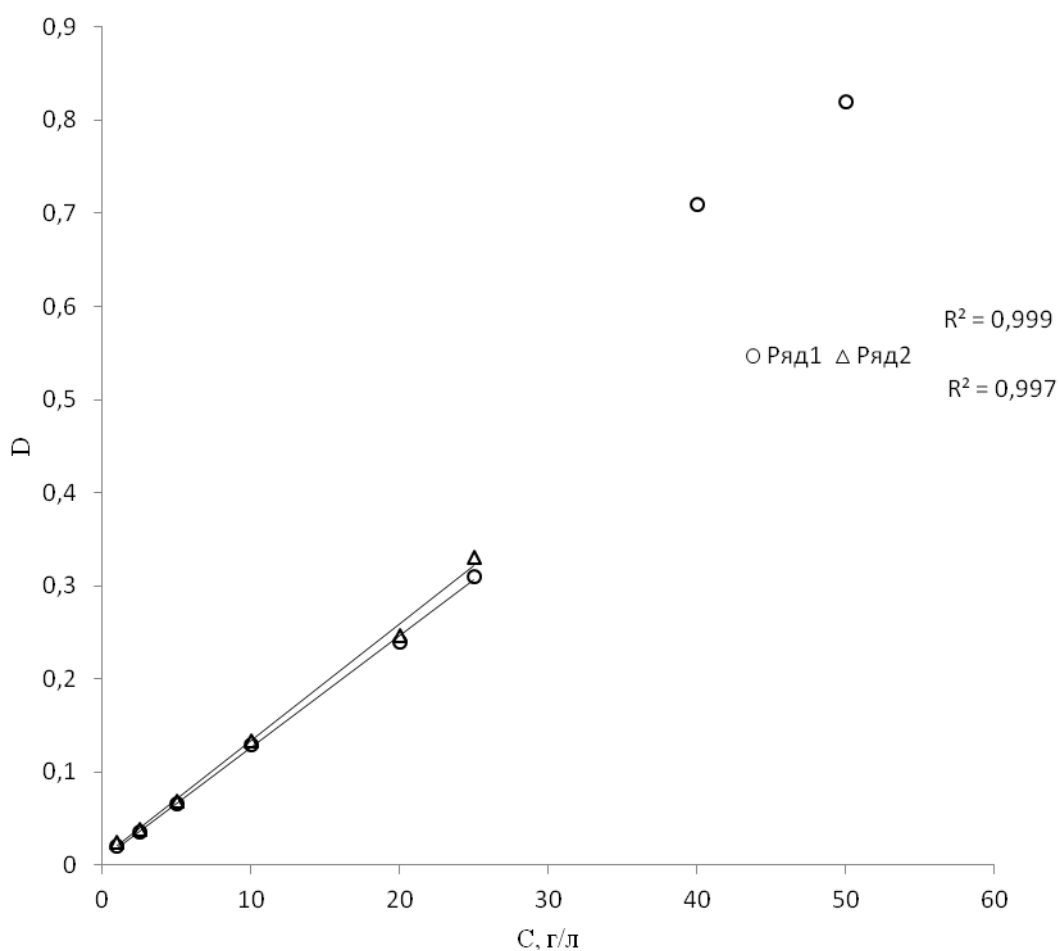


Рисунок 17 – Калибровочный график определения концентрации МС-15.

Ряд 1 – стандартный раствор

Ряд 2 – модельно-эмульсионная смесь "МС-15 - И-40"

Из полученных данных следует, что точные и воспроизводимые результаты можно получить при концентрации МС-15 не более 30 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации влечет за собой значительный разброс данных. Возможно, это связано с влиянием электролитов на процесс мицеллообразования на стадии экстракции ПАВ.

На производстве для очистки деталей используют раствор МС-15 с концентрацией не более 50 г/л. Поэтому данная методика применима при двукратном разбавлении пробы исследуемого моющего средства.

2.4 Исследование влияния внешних факторов на селективность и проницаемость ультрафильтрационных мембран

На мембранные элементы наибольшее влияние оказывают такие внешние факторы, как температура и давление.

Лабораторная установка представлена на рис. 18. Температура менялась от 20 до 60°C; разные гидродинамические режимы потока смеси осуществили за счет содержащей измеритель частоты оборотов магнитной мешалки; давление контролировалось манометром. Оптимальное давление для исследуемых мембран составило $(2 - 2.5) \times 10^5$ Па.

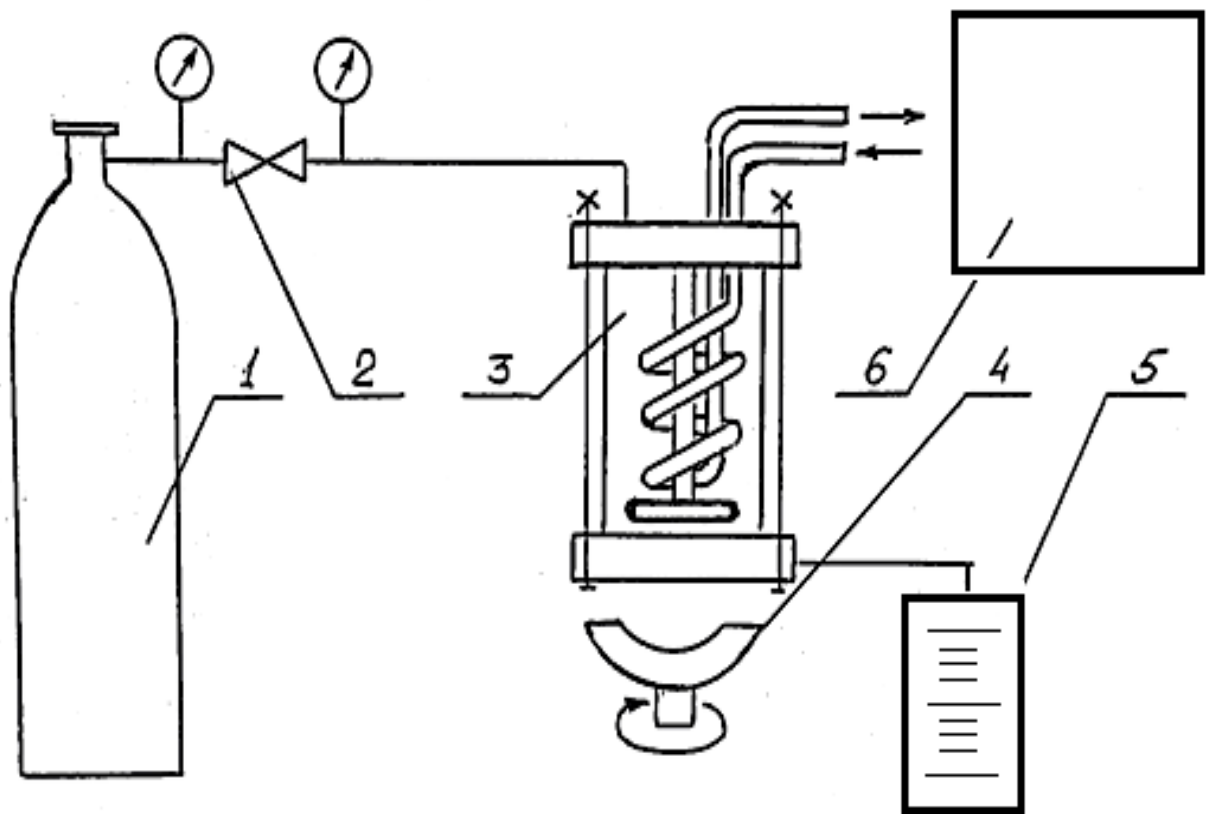


Рисунок 18 – Схема лабораторной установки.

1 – баллон с азотом; 2 – газовый редуктор; 3 – исследовательская ячейка на 250 мл; 4 – привод магнитной мешалки; 5 – мерный цилиндр; 6 – термостат.

Мембраны характеризуются двумя основными величинами: селективностью ϕ и проницаемостью G .

Селективность определяются по формуле:

$$\phi = x_1 - x_2 / x_1, \quad (1)$$

где x_1 и x_2 – концентрации растворенного вещества в исходной смеси и в фильтрате (пермеате) соответственно.

Проницаемость G определяют по формуле:

$$G = V/S \times \tau, \quad (2)$$

где V – объем полученного фильтрата (л);

τ – время фильтрования (ч);

S – площадь мембраны (m^2).

В табл. 24 приведены результаты исследования данных величин для стандартного раствора Вертолина (концентрация 20 г/л).

Таблица 24 – Результаты исследования проницаемости и селективности исследуемых ультрафильтрационных мембран в зависимости от внешних факторов

Мем-брана	Рабочее давление $P, \times 10^5$ Па	Температура T, \square С	Проницаемость $G, \text{л/м}^2 \times \text{ч}$	Содержание ПАВ в фильтрате $x_2, \text{г/л}$	Селективность $\phi, \%$
УПМ-II	2.4	20	29.90	4.10	79.50
		60	64.00	12,3	38.60
УПМ-100	2.4	20	38.80	9.10	45.50
		40	63.90	11.40	56.80
		70	69.80	10.45	52.20
УАМ-500	2.4	20	46.87	10.50	52.60
		40	6.46	14.10	70.50
УФФ	3.0	20	23.70	14.50	72.70
УФФК	3.0	20	13.06	13.00	64.80

Из полученных данных следует, что наиболее производительными являются мембраны УПМ-II и УПМ-100.

Задача исследования заключалась в подборе режима работы мембраны так, чтобы ПАВ проходили через мембрану, а масла удерживались ею. Таким образом, повышение температуры до 60°C влечет за собой снижение селективности мембран по ПАВ до 50%. Однако увеличение температуры больше этого значения приводит к снижению механической прочности мембран.

Повышение температуры разделяемого раствора до 60 °С приводит к снижению селективности мембраны по ПАВ до 30-50%, что очень важно, т. к. очищенные от жиров и индустриальных масел растворы ТМС должны направляться на повторное использование, т. е. на промывку деталей. При этом задача исследования заключалась в поиске таких режимов разделения, которые способствовали бы максимальному задержанию масляных загрязнений при одновременном наиболее полном пропуске ПАВ. Однако дальнейшее повышение температуры разделяемого раствора с целью реализации приведенных исследований не приемлемо, т. к. приводит к снижению механической прочности мембран и узлов разделительных модулей, выполненных из полимерных материалов.

Изменение гидродинамического режима практически не влияет на проницаемость и селективность. Проницаемость возрастает всего лишь на 5-10% при изменении числа оборотов мешалки с 2 до 8 об/с. Селективность в данном случае остается неизменной.

2.5 Оценка эффективности мембранной очистки моющих растворов от загрязнений техническим маслом

Существует два способа оценки содержания масел в растворах. Первый заключается в исследовании гравиметрическим методом оставшихся на поверхности мембран масел [53]. Данный метод работает только при условии, что ПАВ на мембранах не задерживаются, а селективность по маслам

составляет 99%. В нашем исследовании каждая из мембран задерживала какое-то количество ПАВ вместе с маслами. Поэтому данная методика не применима к нашим условиям.

Суть второй методики заключается в следующем: в делительную воронку помещают исследуемую пробу и разбавляют соляной кислотой до pH=5. Туда же приливают тетрахлорид углерода. Колбу тщательно встряхивают в течение нескольких минут. После заделения слоев повторно экстрагируют второй слой. Первый и второй экстрагенты смешивают, высушивают путем добавления 1 г прокаленного сульфата натрия, отгонки растворителя и окончательной сушки в бюксе. Общее количество экстрагируемых веществ определяется по разности массы бюкса с остатком и массы пустого бюкса. После удаления четыреххлористого углерода остаток обрабатывают 1-2 мл гексана и переносят в колонку с окисью алюминия для освобождения раствора масла от полярных соединений.

Также были проведены опыты с эмульсионной смесью «Вертолин (20 г/л) – масло И-40» для оценки эффективности удерживания масел ультрафильтрационными мембранами. Температура поддерживалась значения 20 °С, давление - 2.4×10^5 .

Результаты эксперимента приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Эффективность удерживания масел ультрафильтрационными мембранами при прохождении через них модельных растворов «Вертолин – масло И-40»

Мембрана	Содержание масла в фильтрате, $\times 10^3$ г/л	Селективность ϕ , %
1	2	3
УПМ-II	0.0365	96.00

Продолжение табл. 25

1	2	3
УПМ-100	0.0358	94.30
УАМ-500	0.0349	91.80
УФФ	0.0363	95.40
УФФК	0.0359	94.70

Следовательно, применение мембран УПМ-II и УМП-100 обеспечивает высокоэффективную очистку отработанных ТМС от масел.

2.6 Разработка технологической схемы создания замкнутого водооборотного цикла

Анализ полученных данных позволяет нам выбрать для очистки отработанных растворов ТМС ультрафильтрационный плоскокамерный модуль, обладающий рядом преимуществ перед другими конструкциями:

- 1) использование любых типов листовых мембран и их замена;
- 2) возможность использования избыточного давления пермеата для обратной промывки мембран;
- 3) малые габариты и удобство монтажа.

Перед стадией ультрафильтрационной очистки для предотвращения износа и порчи мембран необходима стадия предварительной очистки.

В стадию предварительной очистки могут быть включены следующие аппараты (Приложение Е):

- 1) Фильтр механической грубой очистки;
- 2) Отстойник;

- 3) Флотатор-осадитель;
- 4) Сборная емкость.

Фильтр механической грубой очистки необходим для отделения механической стружки и крупных механических загрязнений. Чаще всего представлен в виде цилиндрического сетчатого элемента, находящегося в коррозионностойком корпусе. Размер ячейки фильтрующей сетки составляет 5-10 мм.

Отстойник с коническим дном позволяет выводит твердый шлам из аппарата. Вывод масла осуществляется через верхний патрубок. Объем бака зависит от количества отчищаемого раствора ТМС, подаваемого в единицу времени.

Флотатор-осадитель необходим для удаления оставшихся в растворе катионов металлов [56] с помощью осадительных электродов и для частичного выделения масла из ТМС с помощью флотационных электродов.

Сборная емкость, изготовленная из коррозионностойкого металла, по объему равна баку отстойнику.

Ультрафильтрационная очистка протекает при давлении 2×10^5 Па, т.к. при увеличении давления наблюдается возрастание концентрации ПАВ на поверхности мембраны (процесс адсорбции). Стадия ультрафильтрационной очистки представлена следующими аппаратами:

- 1) Центробежный насос;
- 1) Фильтр тонкой очистки;
- 2) Ультрафильтрационный аппарат.

Центробежный насос подбирается исходя из требуемой производительности ультрафильтрационного аппарата и рабочего давления процесса.

Фильтр тонкой очистки необходим для удаления микропримесей размером до 5 мкм из растворов ТМС (Приложение В). В качестве него может быть выбран фильтр с адаптером, представленный на рис. 19 и имеющий характеристики, представленные в табл. 26.



ФП.КН - X - X

Элемент фильтрующий
из полипропилена
Адаптер с уплотнительным
кольцом $\varnothing 44$ мм с одного конца и
непроходной – с другого конца
Рабочая длина
1 - 250 мм
2 - 300 мм
3 - 500 мм
4 - 560 мм
5 - 750 мм
6 - 1000 мм
Размер удерживаемых
частиц, мкм, не менее

Рисунок 19 – Полипропиленовый фильтрующий элемент с адаптером с уплотнительным кольцом.

Таблица 26 – Характеристики фильтрующего элемента

Тип фильтрующего элемента	Габаритные размеры, мм			Рабочая длина, мм	Производительность по воде (м ³ /час) при перепаде давления 0,01 МПа для фильтрующих элементов с удерживающей способностью			
	L	D	d		0.5 мкм	1.0 мкм	5.0 мкм	10.0 мкм
ФП.КН-1	271	70	44	250	0.2	0.25	0.8	1.3
ФП.КН-2	321			300	0.24	0.3	0.96	1.8
ФП.КН-3	521			500	0.4	0.5	1.6	2.6
ФП.КН-4	581			560	0.44	0.56	1.75	3.4
ФП.КН-5	771			750	0.6	0.75	2.4	3.5

В данной схеме предлагается использовать ультрафильтрационный аппарат типа фильтр-пресс представленный на рисунке 20 [63].

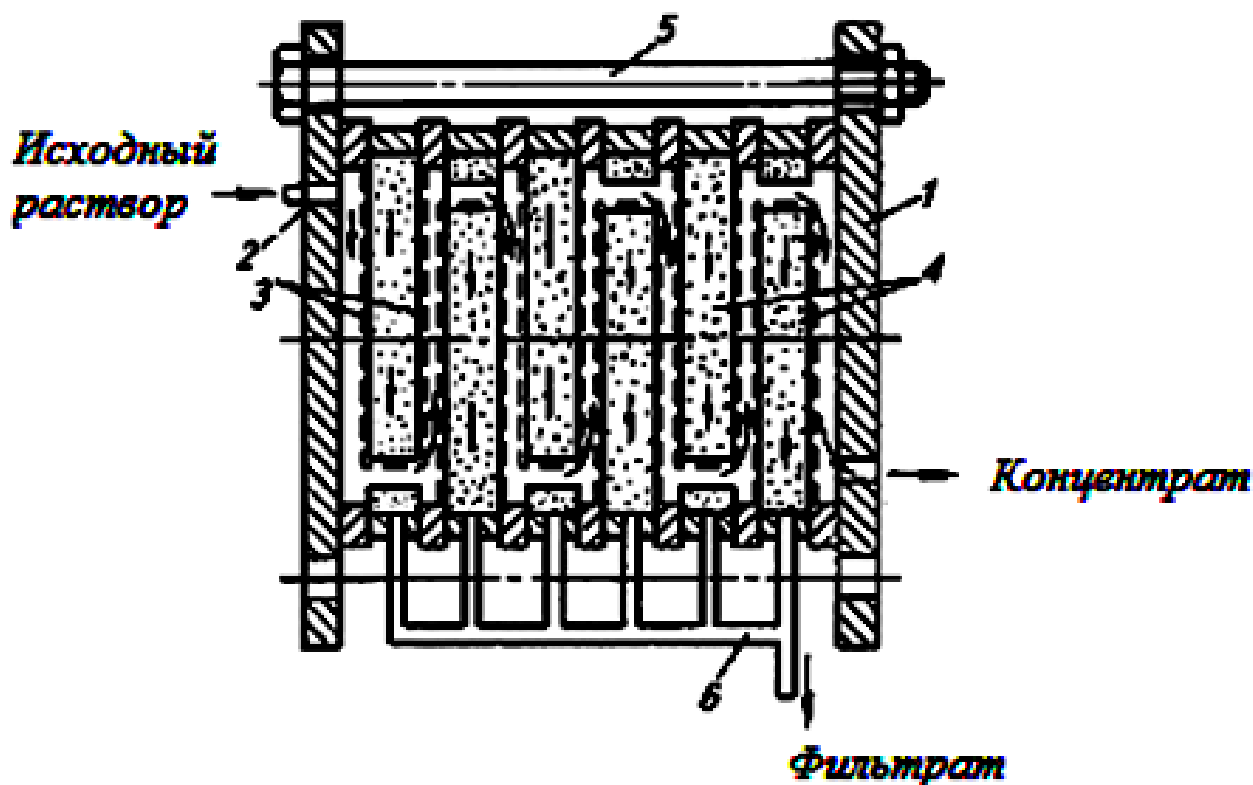


Рисунок 20 – Схема аппарата с плоскокамерными мембранными элементами типа «фильтр-пресс».

1- мембраны; 2- пористые пластины; 4,5,- крышки; 6- шпильки; 7- коллектор.

Аппарат состоит из мембранных элементов. Каждый мембранный элемент представлен двумя мембранами 1, уложенными по обе стороны плоской пористой дренажной пластины 2. Эта пластина предназначена для сбора и вывода пермеата. Такие пластины располагаются на небольшом расстоянии друг от друга (0,5—5 мм), таким образом образуя камеры 3 для прохода разделяемого раствора. Пакет фильтрующих элементов зажимается между двумя крышками 4, 5 и стягивается болтами или шпильками 6. Очищаемый раствор перетекает через все камеры, концентрируется и в виде концентрата выводится из аппарата. После прохождения мембран пермеат по-

ступает в пористые дренажные пластины и через коллектор 7 выводится из аппарата.

Материал дренажных пластин значительно влияет на эффективность работы аппарата. Чаще всего они представлены металлическими или пластмассовыми листами с каналами для отвода пермеата; ткаными материалами из натуральных, искусственных, синтетических и металлических волокон; различных видов фетра, бумаги и войлока и др. Количество пластин в фильтр-прессе определяется производительностью установки.

Существует возможность замены одной мембраны при ее разрушении. Место поломки можно определить по помутнению. Пермеата.

Широко распространенным аппаратом типа «фильтр-пресс» является аппарат с кассетными мембранными модулями (рис. 21) [63]:

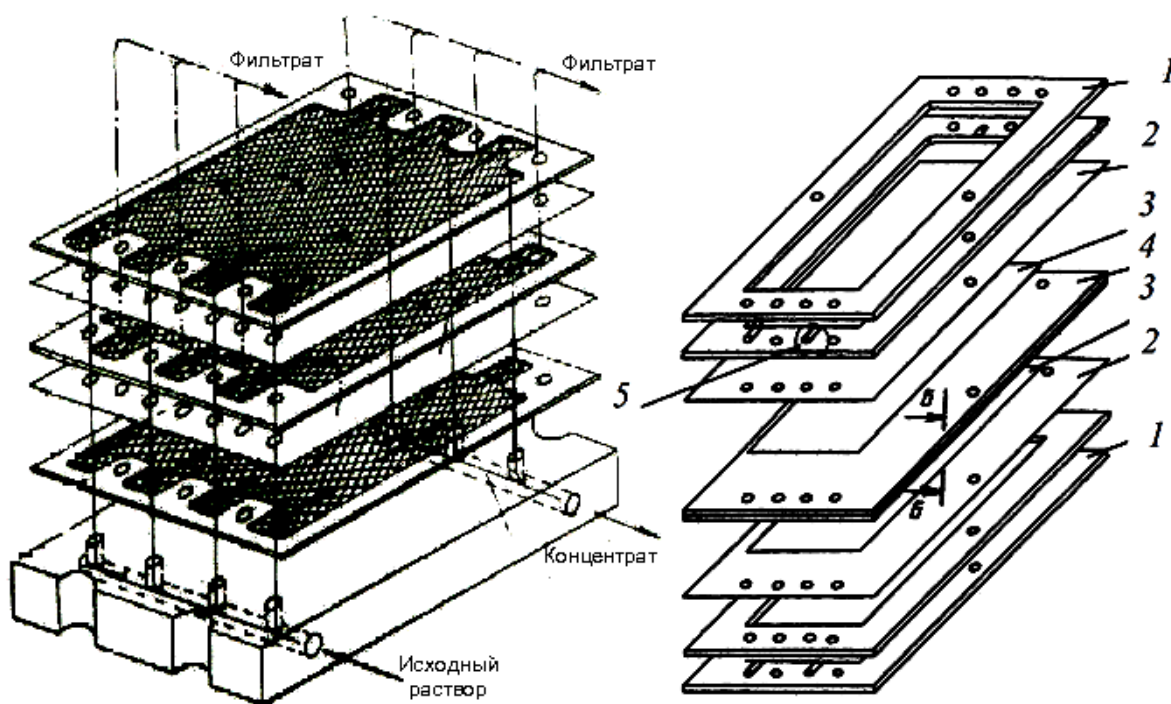


Рисунок 21 – Разрез кассетного мембранного аппарата.

1-уплотнительная рамка, 2-мембрана, 3-дренаж, 4-опорная пластина с дренажем, 5-исходный раствор.

Очищаемый раствор подается через штуцер в отверстие плиты и проходит по каналам, равномерно проникает в межэлементное пространство. Раствор движется одновременно вдоль всех мембран параллельными потоками. Проходя вдоль мембраны, часть раствора фильтруется внутрь мембранного пакета и с помощью дренажных каналов собирается и выводится через торец мембранного элемента. От каждого элемента пермеат по внешним трубочкам отводится в сборник.

В результате анализа литературных данных и лабораторных исследований была выбрана мембрана УПМ-100, представляющая собой пористую полимерную пленку на основе полисульфонамида «Сульфон – 4Т» на подложках. Данный тип мембран обладает повышенной термостойкостью, стойкостью к агрессивным средам, нетоксичностью и невзрывоопасностью.

В результате проделанной работы нами предложена следующая технологическая схема очистки отработанных водных растворов ТМС методом ультрафильтрации (рис. 22):

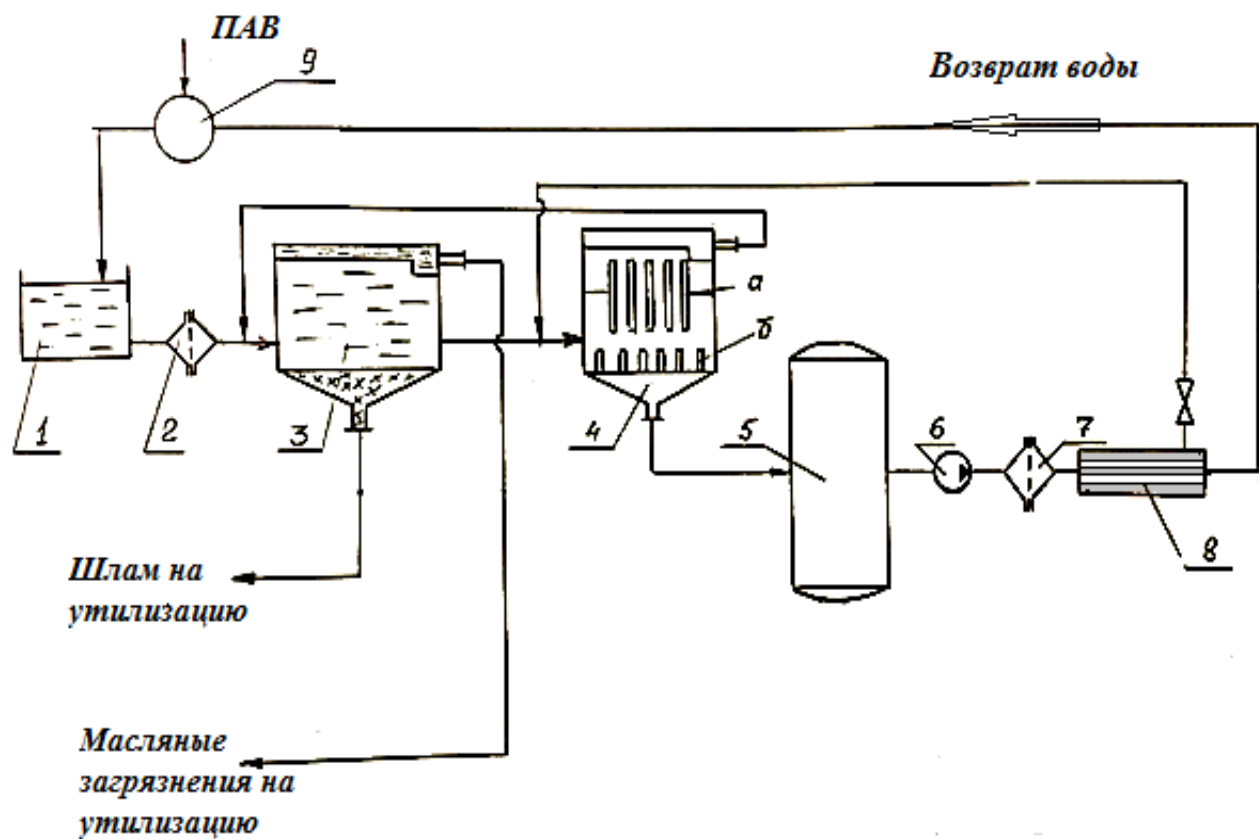


Рисунок 22 – Технологическая схема очистки отработанных растворов ТМС методом ультраfiltrации.

1-отделение промывки, 2-фильтр механической грубой очистки, 3-отстойник, 4-флотатор-осадитель, 5-сборная емкость, 6-циркуляционный насос, 7-фильтр тонкой очистки, 8- ультраfiltrационный аппарат.

На рисунках 23-30 представлено основное оборудование для очистки сточных вод.

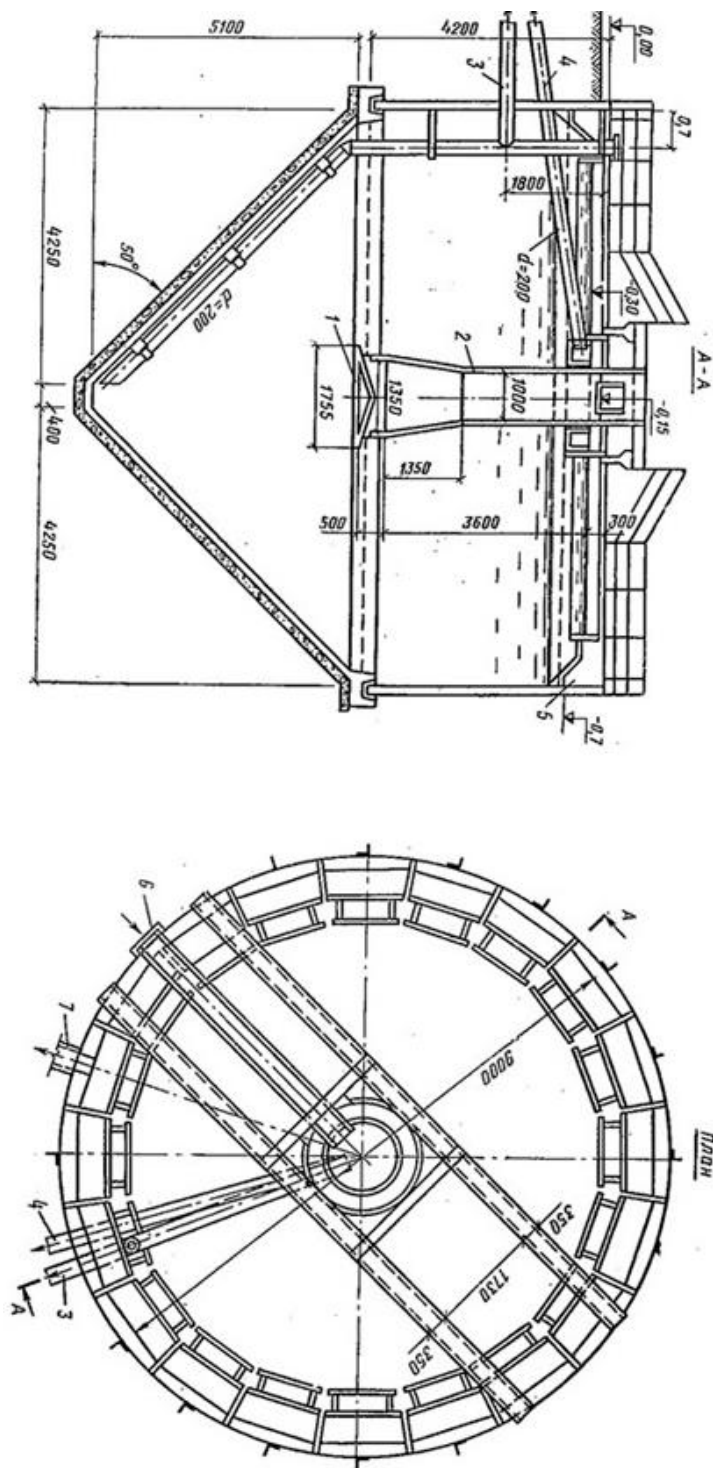


Рисунок 23 - Вертикальный отстойник

1 — отражательный щит; 2 — центральная труба; 3 — труба для выпуска осадка; 4 — то же, плавающих веществ; 5 - водосборный лоток; 6 — подводящий лоток; 7 — отводящий лоток

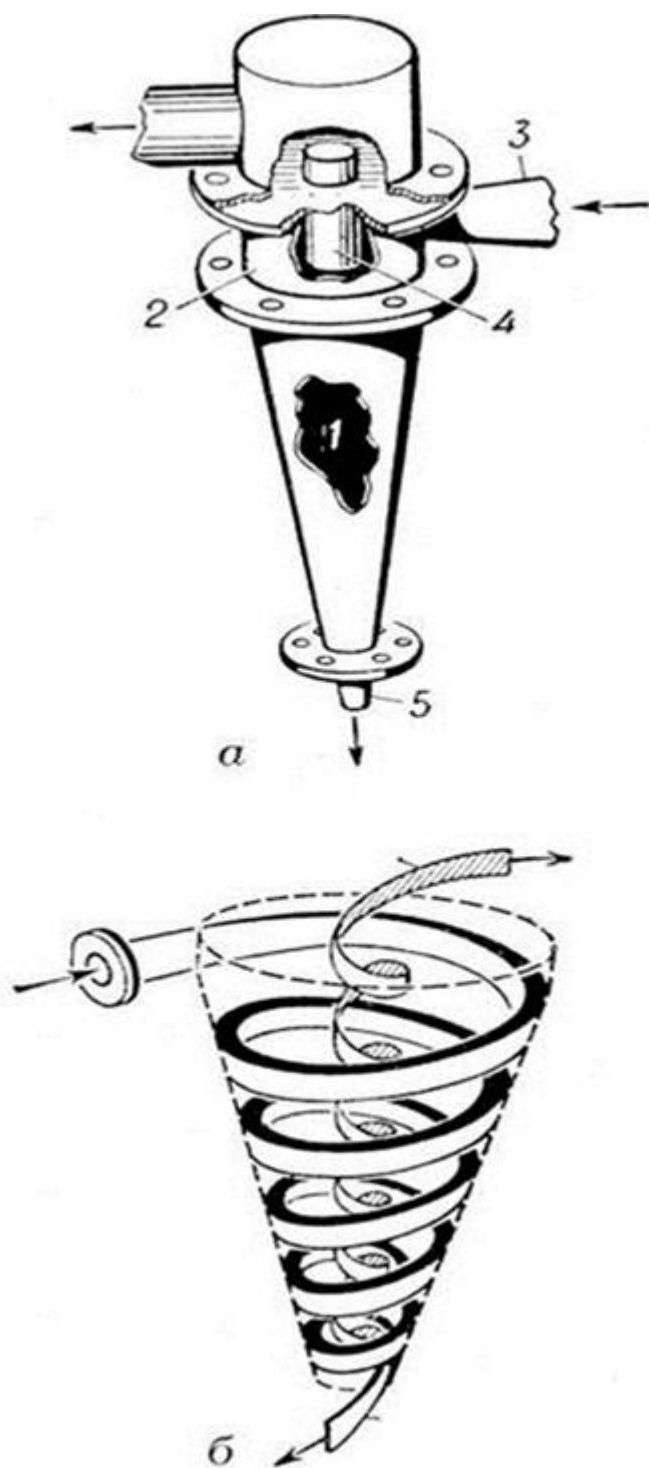


Рисунок 24 – Гидроциклон

1 – конус; 2 – цилиндрическая часть; 3 – питающий патрубок, куда подается сточная вода; 4 – сливное отверстие для очищенной воды; 5 – насадка, через которую происходит разгрузка.

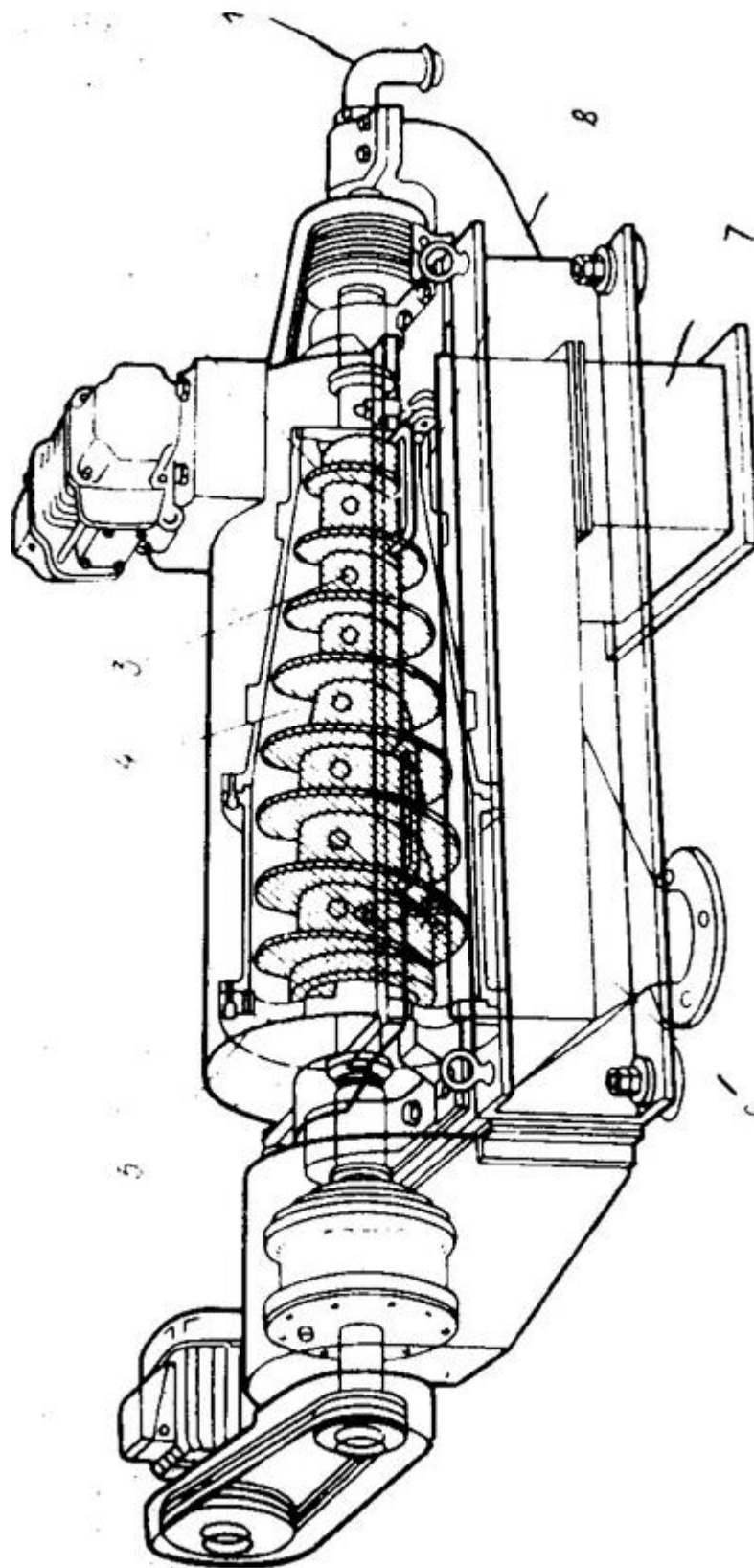


Рисунок 25 -Схема устройства центрифуги шнекового типа

1 - труба подачи осадка; 2 - полый шнек; 3 - проходные отверстия; 4 - ротор; 5 - сливные отверстия 6 - сливная труба; 7 - разгрузочный бункер

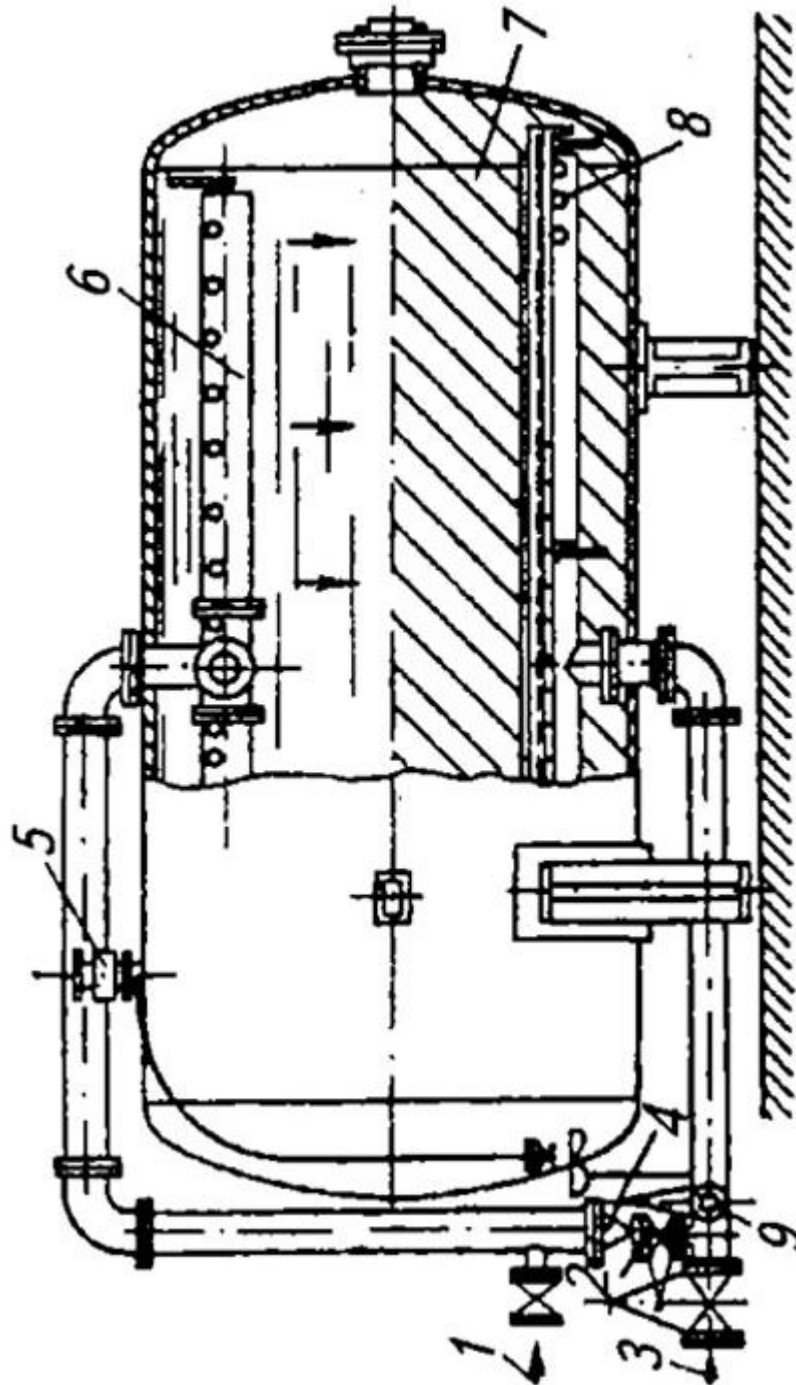


Рисунок 26 - Фильтр механический горизонтальный однокамерный

1 – подача воды на фильтрование; 2 – выход обработанной воды; 3 – подача воды на нижнюю промывку; 4 – сброс промывной воды; 5 – вантуз; 6 – верхнее распределительное устройство; 7 – фильтрующий материал; 8 – дренаж; 9 – опорожнение

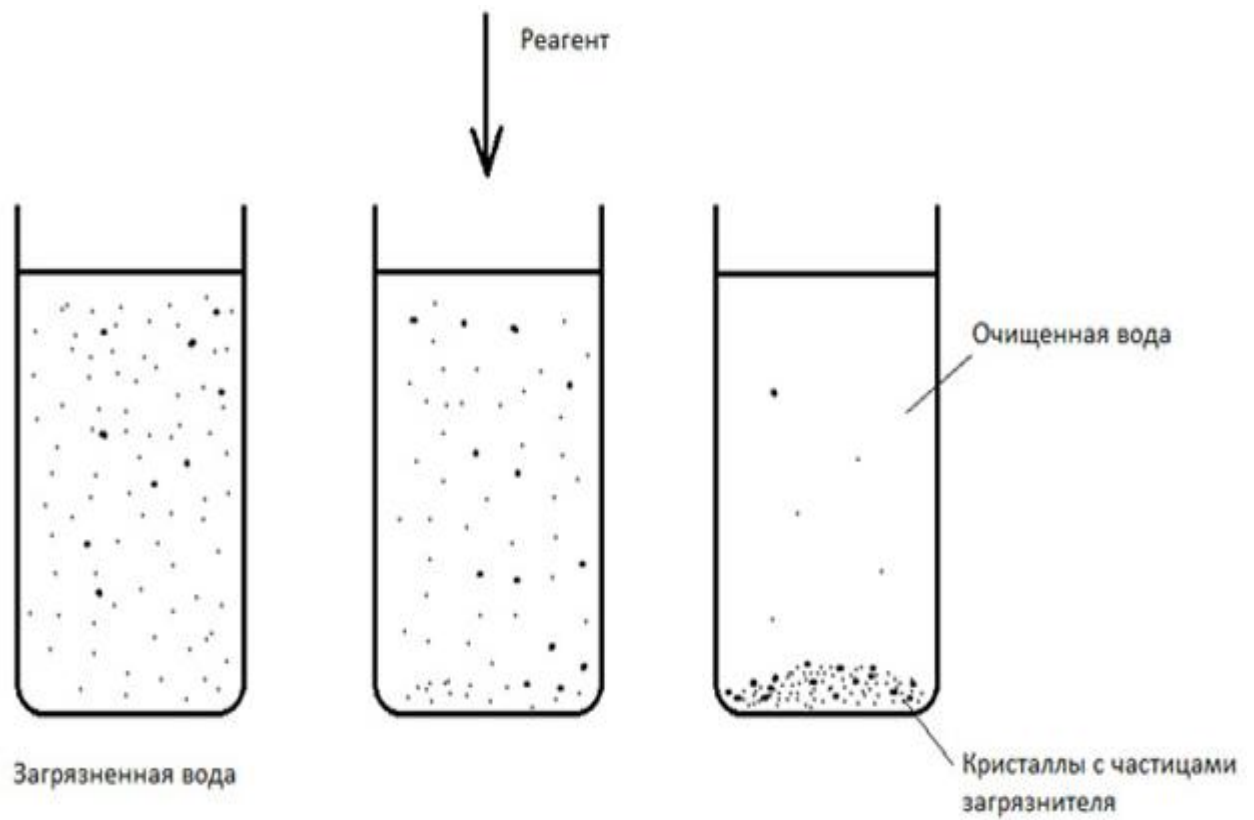


Рисунок 27 – Метод осаждения

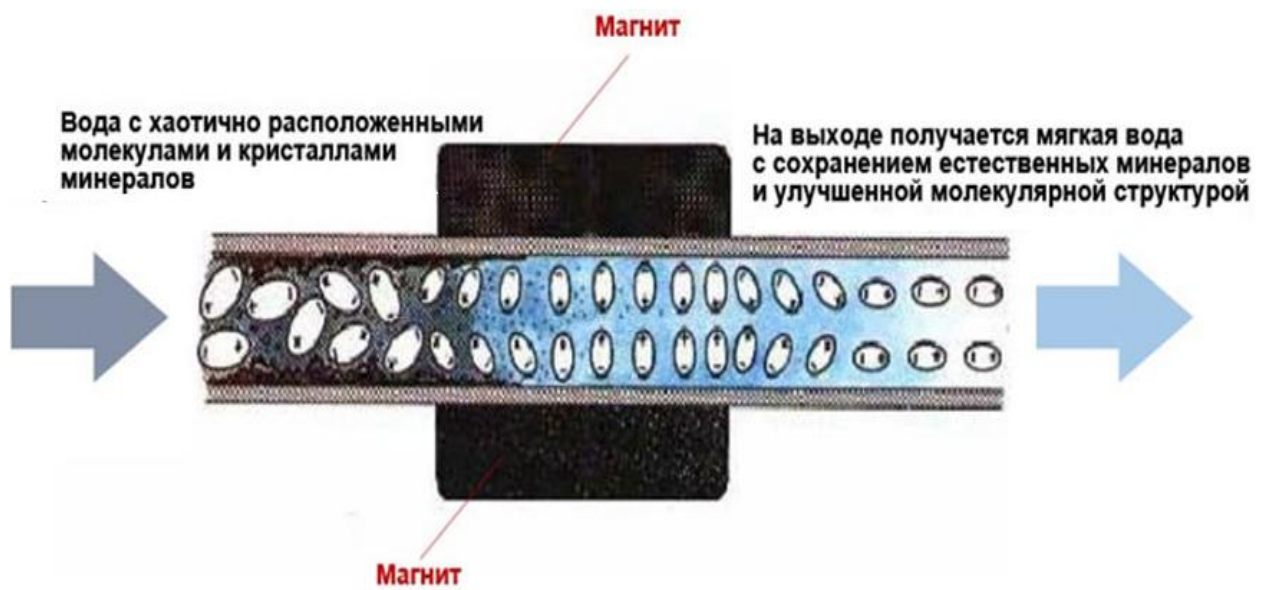


Рисунок 28 - Магнитная обработка промышленных стоков

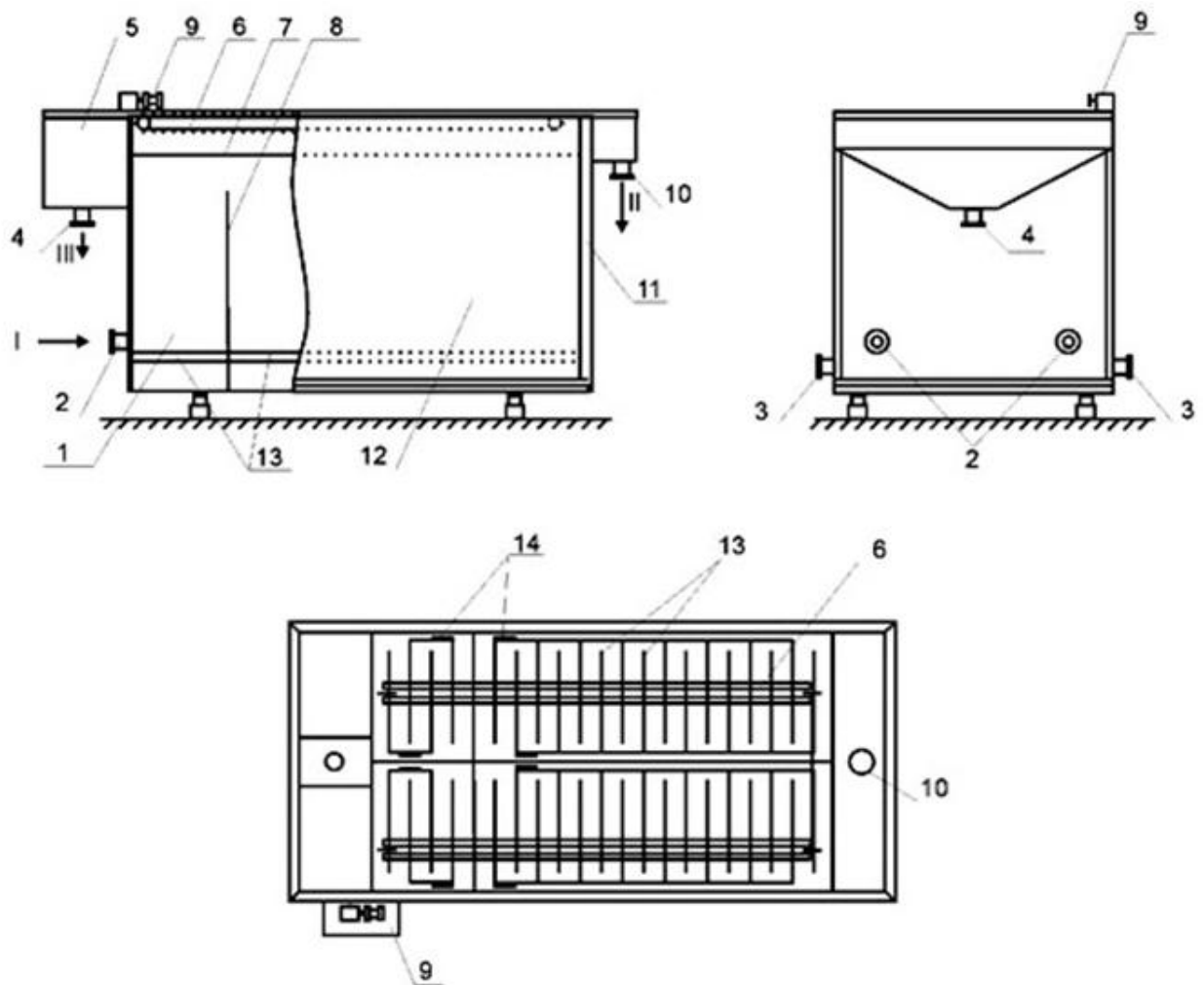


Рисунок 29 - Схема электрофлотатора

1 – камера флокуляции (грубой очистки); 2 – патрубки для подачи сточной воды; 3 – патрубки для дренажа (технологического слива); 4 – патрубков для отвода шлама; 5 – камера для сбора шлама; 6 – пеносорбное устройство; 7 – уровень воды в аппарате; 8 – перегородки; 9 – электродвигатель; 10 – патрубков для отвода очищенной воды; 11 – гидрозатвор; 12 – камера флотации (тонкой очистки); 13 – электродные блоки; 14 – токоподводы. Поток:
I – сточная вода, II – очищенная вода, III – флотошлам.

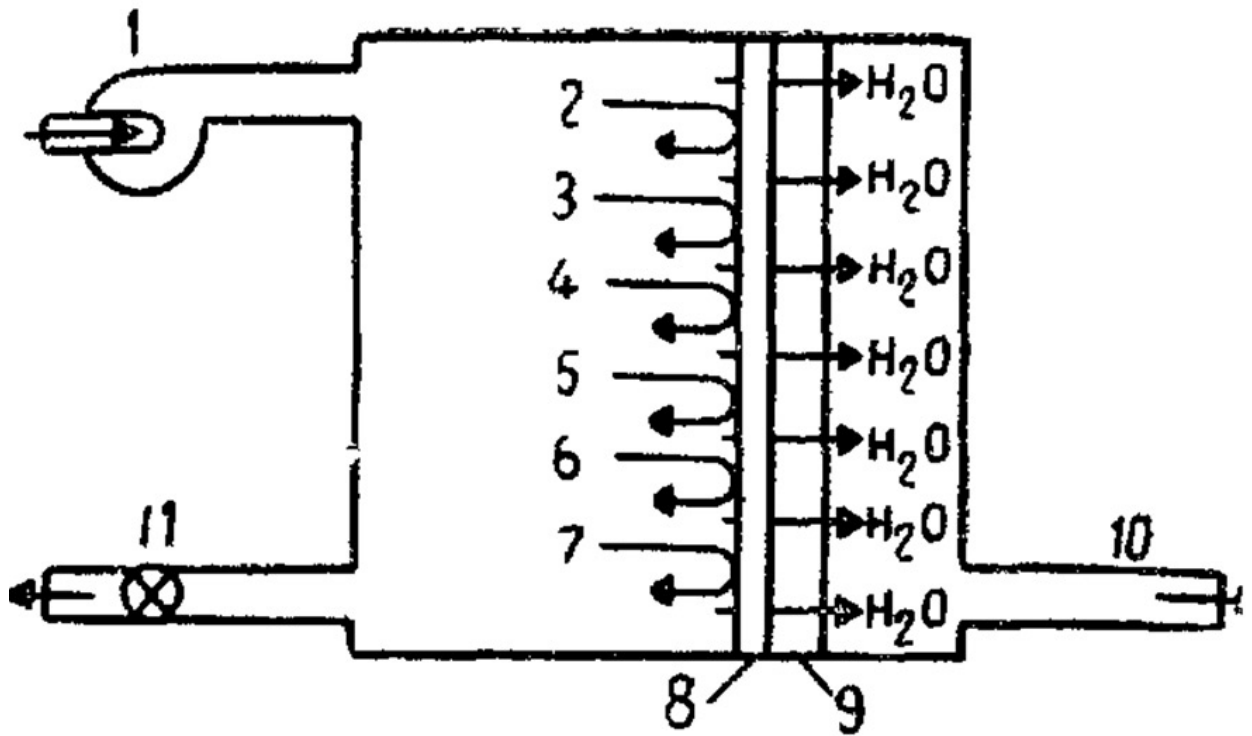


Рисунок 30 - Принципиальная схема установки гиперfiltrации

1 – подача солоноватой воды или сточных вод на установку; 2 – соли; 3 – взвешенные вещества; 4 – бактерии; 5 – вирусы; 6 – красящие вещества; 7 – вещества, придающие привкус; 8 – полупроницаемая мембрана; 9 – поддерживающая мембрану конструкция; 10 – очищенная вода; 11 – сброс концентрированного стока

ВЫВОДЫ

В данной работе было осуществлено усовершенствование методики количественного определения неионогенных и анионоактивных поверхностно-активных веществ в растворах ТМС, подобрана методика количественного определения минеральных масел в отработанных растворах технических моющих средств.

1. Усовершенствована методика количественного определения неионогенных и анионоактивных ПАВ в растворах ТМС на примере растворов Вертолина и МС-15;
2. Подобрана методика количественного определения минеральных масел в отработанных растворах ТМС;
3. По результатам исследования проницаемости и селективности ультрафильтрационных мембран наиболее производительными являются мембраны УПМ-II и УПМ-100;
4. Мембраны УПМ-II и УМП-100 обеспечивают высокоэффективную очистку отработанных ТМС от масел;
5. По результатам произведенной работы была разработана модельная технологическая схема очистки сточных вод позволяющая использовать замкнутый водооборотный цикл.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Чадин, А.Н. Основы технологии производства и ремонта автомобилей: Конспект лекций / А.Н. Чадин. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2005. – 351 с.
2. Фещенко, В.Н. Слесарное дело. Механическая обработка деталей на станках / В.Н. Фещенко. – М.: Инфра-Инженерия, 2012. – 464 с.
3. Бакир, А.С. Совершенствование технологии виброабразивной обработки деталей в условиях ремонта и изготовления автотракторных двигателей.: Дис. канд. техн. наук. Ростов н/Д. 1995 – 189 с.
4. ISO 8501-1. Подготовка стальной поверхности перед нанесением красок и относящихся к ним продуктов. Визуальная оценка чистоты поверхности, 2007 – 74 с.
5. Лисовская, Э.П. Физико-химические методы очистки поверхности деталей и изделий в судостроении / Э.П. Лисовская. – Л.: Судостроение, 1973 – 200 с.
6. Дмитренко, И.В. Текущий ремонт и техническое обслуживание локомотивов: Курс лекций / И.В. Дмитриенко. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2008. – 119 с.
7. Пат. 2132367 Российская Федерация С11D1/66 С11D1/66, С11D3:08, С11D3:10, С11D3:26, С11D3:37. Водорастворимое моющее средство для очистки поверхности от органических загрязнений / Минаков В.В. заявитель и патентообладатель . - № 97118637/04 ; заявл. 10.11.1997 ; опубл. 27.06.1999.
8. Попов, А. Н. Современные методы очистки растворов обезжиривания от масла и нефтепродуктов / А.Н. Попов // Общество с ограниченной ответственностью "Гальванотех. – М.: 2009, №1. – 53-57 с.
9. Чинючин, Ю.М. Основы технической эксплуатации и ремонта авиационной техники гражданской авиации: Уч. пособие / Ю.М. Чинючин. – М.: МГТУ ГА, 2006. – 72 с.

10. Буше, Н.А. Подшипники из алюминиевых сплавов / Н.А. Буше. – М.: 256 с.
11. Попов, А.Н. Современное оборудование для очистки и нагрева растворов в гальванотехнике / А.Н. Попов // Защита металлов от коррозии металлическими и неметаллическими покрытиями. – М.: 2004. – 56-58 с.
12. Ковалев, В.М. Технология производства синтетических моющих средств: Учеб. пособие для ПТУ / В.М. Ковалев. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
13. ГОСТ 2789 – 73. Классификация чистоты поверхностей. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 7 с.
14. ГОСТ 25644-96. Средства моющие синтетические порошкообразные. – Взамен ГОСТ 25644-88; введ. от 01.07.2000. – Минск: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.
15. Вайсбергер, А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсберг. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 520 с.
16. Денисов, В.П. Производство электрических источников света / В.П. Денисов. – М.: «Энергия», 1975. – 488 с.
17. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Взамен ГОСТ 12.1.005-88; введ. от 01.12.2000. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 49 с.
18. Сливов, А.Ф. Повышение эффективности очистки наружных поверхностей сельскохозяйственной техники / А.Ф. Сливов // Технологии и средства технического сервиса машин в агропромышленном комплексе. - М.: 2000. – 51 с.
19. Артеменко, А.И. Органическая химия: Учебник для сред. спец. учеб. заведений / А.И. Артеменко. – М.: Высш. шк., 1998. – 543 с.

20. Зефирова, Н.С. Химическая энциклопедия. Том 5 / Н.С. Зефирова. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. – 783 с.
21. Регламент (ЕС) № 1005/2009. О веществах, разрушающих озоновый слой.
22. Ушакова, С.Е. Технология деталей радиоэлектронной аппаратуры. Учеб. пособие для ВУЗов / С.Е. Ушакова. – М.: Радио и связь, 2002. – 256 с.
23. Карагодин, В.И. Ремонт автомобилей и двигателей: Учеб. для студ. сред. проф. учеб. заведений / В.И. Карагодин. – М.: Высш. школа, 2001. – 496 с.
24. Дольский, А.М. Технология конструкционных материалов: Учебник для машиностроительных специальностей ВУЗов / А.М. Дольский. – М.: Машиностроение, 2005. – 448 с.
25. Достанко, А.П. Технология производства ЭВМ: Учеб / А.П. Достанко. – Мн.: Выш. Школа, 2004 – 347 с.
26. Угаров Е.Н., Ющенко В.А., Блащук Х.Г. Синтетические моющие средства технического назначения / Е.Н. Угаров. – М.: НИИТЭХИМ, 1975. – 33 с.
27. Ковалев, В.М. Технологическое и аппаратурное оформление процессов производства синтетических моющих средств: Учеб. пособие для рабочих профессий / В.М. Ковалев. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 85 с.
28. Евтихин, В.Ф. Очистка резервуаров от остатков и отложений нефтепродуктов. Учеб. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1984. - 63 с.
29. Карасева, А.Д. Обезжиривание — необходимая стадия для обеспечения коррозионной стойкости лакокрасочных покрытий / А.Д. Карасева // Технология лакокрасочных покрытий: сб. статей. – М.: 2008. – 26 с.
30. Юнусов, Г. С. Состояние вопроса исследования очистки поверхности консервных банок / Г. С. Юнусов // Улучшение эксплуатационных показателей мобильной энергетики: сб. науч. тр. –Киров: 2009. – 266-268 с.

31. Латышенок, М.Б. и др. Прогнозирование эффективности применения новых технологий и средств механизации наружной очистки сельскохозяйственной техники. / М.Б. Латышенок // РГСХА.: сб. науч. тр. – Рязань, 2001. – 60 с.
32. Трегер, Ю.А. Основные хлорорганические растворители / Ю.А. Трегер. – М.: Химия, 1984. – 223 с.
33. Смелик, В. А. Определение энергетических показателей моечных машин / Г. С. Юнусов, В. А. Смелик, А.В. Майоров // Известия СПбГАУ. – СПб.: 2009. – 205-209 с.
34. Попов, А.С. Теоретические предпосылки воздействия кавитационного явления на загрязненную поверхность. / А.С. Попов // РГСХА: сб. науч. тр. – Рязань: 2000. – 34 с.
35. Пат. 2132367 Российская Федерация В08В 3/02, В08В 3/10. Способ мойки изделий и устройство для его осуществления / Минаков В.В. заявитель и патентообладатель . - № 2004130573; заявл. 17.01.2006; опубл. 20.03.2006.
36. Пат. 2260481 Российская Федерация МКИ В08В 3/02, В60S 3/00. Машина для автоматизированной мойки корпусов букс / Смолянов В.М. заявитель и патентообладатель. - № 2003134349/12; заявл. 26.11.2003; опубл. 20.09.2005.
37. Гончарова, Н. В. Повышение эффективности очистки масла в тракторных двигателях Д-65М.: автореф. дис, ... канд. тех. наук / Н. В. Гончарова; Азово-Черноморский институт механизации сельского хозяйства.- зерноград: 1988. – 201 с.
38. Собгайда, Н.А., Ольшанская Л.Н., Макарова Ю.А. Фильтры из отходов для очистки сточных вод / Н.А. Собгайда // Научно-практический журнал «Экология производства». – Саратов: 2012. – 68-71 с.
39. Собгайда, Н.А. Методология очистки сточных вод химических и

- нефтехимических отраслей промышленности фитосорбентами и модифицированными отходами агропромышленного комплекса.: автореф. дис, ... канд. тех. наук / Н. А. Собгайда; Саратов. гос. техн. ун-т.- Саратов: 2011. – 89 с.
40. Зорин, В. А., Севастьянов А.П., Сеницын. Российская энциклопедия самоходной техники / Зорин В. А // Основы эксплуатации и ремонта самоходных машин и механизмов Изд-во МАДИ. – М.: 2001 – 767 с.
41. Стрепетов, И.В. Разработка технологии очистки нефтесодержащих сточных вод с использованием смешанного реагента.: автореф. дис, ... канд. тех. наук / И.В. Стрепетов; Волгоградский гос. ун-т. – Волгоград: 2012. - 71 с.
42. Шумяцкий, Ю.И. Адсорбционные процессы. Учеб. пособие / Ю.И. Шумяцкий. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 266 с.
43. Тявловский, М.Д. Технология деталей и периферийных устройств ЭВА: Учеб. пособие для ВУЗов / М.Д. Тявловский. – Мн.: Выш. школа, 2001. – 256 с.
44. Дольский, А.М. Технология конструкционных материалов: Учебник для машиностроительных специальностей ВУЗов / А.М. Дольский. – М.: Машиностроение, 2005. – 448с.
45. Яковлев, С.Н. Разработка технологии изготовления и методики проектирования деталей вращения с упругим покрытием из полиуретана.: автореф. дис, ... канд. тех. наук / С.Н. Яковлев; СПб гос.ун-т. – СПб.: 2000. – 21 с.
46. Козлов, Ю.С. Очистка изделий в машиностроении / Ю.С. Козлов. – М.: Машиностроение, 1982. – 262 с.
47. Кочаров, Р. Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учебное пособие / Р.Г. Кочаров. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. - 143 с.
48. Калинин, И. П. Титриметрические методы анализа. Примеры решения задач: Учебное пособие каф. аналит. химии. СПбГТИ(ТУ). –

- СПб., 2013. - 85 с.
49. Кравченко, И.И. Адсорбция ПАВ в процессе добычи нефти / И.И. Кравченко. – М.: Недра, 1971. – 158 с.
 50. ГОСТ 25163-82 "Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Метод определения свободных полиэтиленгликолей и активного вещества в неионогенных ПАВ" . – Москва: Изд-во стандартов, 1982. – 8 с.
 51. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - М.: Альянс, 2007. - 447 с.
 52. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
 53. Самсонова, С.П. Использование ядерных мембран при разделении маслоэмульсионных сточных вод / С.П. Самсонова. – М.: Цинтихимнефтемаш, 1989. – 78-79 с.
 54. Чурилин, А.С. Социально-экономическая эффективность применения метода струйной очистки сухим льдом для корпусных изделий транспортных средств / А.С. Чурилин // Техничко-технологические проблемы сервиса. – СПб.: 2012. – 42-50 с.
 55. Холохонова, Л.И. Устойчивость и коагуляция дисперсных систем: Уч. пособие / Л.И. Холохонова. – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2000. – 106 с.
 56. Дьяконова, Т.А. Разработка электрофлотационной технологии подготовки природных и промышленных вод для технологических нужд. : автореф. дис, ... канд. тех. наук / Т.А. Дьяконова; РХТУ. –М.: 1996. – 16 с.
 57. Ксенофонтов, Б.С. Флотационная очистка сточных вод/ Б.С. Ксенофонтов. – М.: Новые технологии, 2003. – 159 с.
 58. Систер, В.Г. Исследование гидродинамических и массообменных характеристик центробежного адсорбера / В.Г. Систер // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – М.: 1992. – 3-6 с.

59. Аксенов, В.И.. Водное хозяйство промышленных предприятий / В.И. Аксенов. – М.: Теплотехник, 2005 – 630 с.
60. Пат. 2294794 Российская Федерация B01D61/14 C02F9/08 C02F1/52. Способ получения осветленной воды / Янковский Н.А. заявитель и патентообладатель. - № 2004134490/15; заявл. 25.11.2004; опубл. 10.03.2007.
61. Ho Chia-Chi. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration / Chia-Chi Ho // J. Colloid & Interface Science, 2000. – 389-399 p.
62. Kosvintsev, S. Modelling of dead-end microfiltration with pore blocking and cake formation / S. Kosvintsev // J. Membrane Science, 2002. – 181-192 p.
63. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию / А.А. Свитцов. – М.: Дели принт, 2007. – 208 с.
64. Knops, F.N.M. Ultrafiltration for 90 MLD Cryptosporidium and Giardia free drinking water: a case study for the Yorkshire Water Keldgate Plant. / F.N.M. Knops // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water
65. Mavrov, V. Usner P. Comparative study of different MF and UF membranes for drinking water production / V. Mavrov // Desalination, 1998. – 189-196 p.
66. Laine, J.-M. / Status after 10 years of operation – overview of UK technology today / J.-M. Laine // Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, 2000. – 17-27 с.
67. Sch_fer A.I., Fane A.G., Waite T.D. Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter / A.I. Sch_fer // Water Resources. 2001. – 1509-1517 p.
68. Андрианов, А.П. Перспективы применения мембранных методов ультрафильтрации и нанофильтрации на крупных водопроводных станциях / А.П. Андрианов // Проекты развития инфраструктуры города: сб. науч. тр. - М.: 2004. – 246 с.
69. ГОСТ 12.0.003-74. Опасные и вредные производственные факторы.

- Классификация – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 68 с.
70. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 68 с.
71. ГОСТ 12.4.009-83. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 4 с.
72. Герасименко, А.В. Финансовый менеджмент А.В. Герасименко. — М.: 2013. — 532 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 1 – Вредные и опасные производственные факторы, которые могут встречаться при использовании ультрафильтрационных мембран [69]

№ п/п	Наименование опасного и вредного производственного фактора	Виды работ, оборудование, технологические операции при которых встречается данный производственный фактор	Воздействие производственных факторов на организм
химические			
1.1.2.	Щелочь, серная, соляная кислота	Обратная усиленная промывка фильтров	При попадании на кожу вызывают сильные ожоги

В настоящей работе были использованы растворители, свойства которых приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства растворителей

Растворитель	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³	Показатель преломления, n_D^{20}	ПДК, мг/м ³
Тетрахлорметан	-22.87	76.75	1.5954	1.4607	20
Трихлорметан	-63.5	61.2	1.483	1.4467	20
Гексан	68	-95	0.6548	1.37506	300

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица 1 – Потребность в инвестициях в капитальные вложения ультрафильтрационного мембранного аппарата UF-500 [73]

№ п/п	Направление инве- стиций	годы				
		1	2	3	4	5
1	Балансовая стоимость оборудования	113850	-	-	-	-
2	Заработная плата с учетом отчисления на социальные нужды	241221	241221	241221	241221	241221
3	Стоимость воды для промывки ультра-фильтрационных мембран	4200	4200	4200	4200	4200
4	Реконструкция и ре-монт оборудования	11385	11385	11385	11385	11385
6	ВСЕГО ИНВЕСТИ-ЦИЙ	370656	256806	256806	256806	256806