

УДК 504.064.45

**ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ОТРАБОТАВШИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ***д-р техн. наук, проф. В.П. ИВАНОВ; В.А. ДРОНЧЕНКО  
(Полоцкий государственный университет)*

*Рассматривается использование отработавших водных растворов технических моющих средств при производстве эмульсии на основе нефтесодержащих отходов. Представлены результаты экспериментальных исследований влияния отработавших водных растворов технических моющих средств на стабильность эмульсии на основе нефтесодержащих отходов, приготовленной с помощью ударных волн, генерируемых пневматическим излучателем. Определено оптимальное содержание эмульгатора в эмульсии, позволяющее получить эмульсию со стабильностью, достаточной для ее промышленного использования в качестве противoadгезионного покрытия форм при производстве железобетонных изделий. Приведены рекомендации по совершенствованию технологии, позволяющие защитить окружающую среду от вредного воздействия нефтесодержащих отходов и отработавших водных растворов технических моющих средств.*

**Ключевые слова:** *отработавшие водные растворы технических моющих средств, стабильность эмульсии, эмульсии, геоэкология.*

**Введение.** По данным государственного водного кадастра в Республике Беларусь в 2015 году образовалось 755,74 млн. м<sup>3</sup> сточных вод, содержащих загрязняющиеся вещества, в том числе в Витебской области – 87,56 млн. м<sup>3</sup>. При этом в окружающую среду вместе со сточными водами попалили загрязняющие вещества, в том числе нефть и нефтепродукты – 110 тонн, синтетические поверхностно-активные вещества (анионо-активные) – 107,29 тонны (в Витебской области 10 и 15,73 тонны соответственно).

Отработавшие водные растворы технических моющих средств (ТМС), содержащие в своем составе наряду с нефтепродуктами значительное количество щелочных добавок и различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), относятся к числу химических загрязнителей окружающей среды [1–3], которые подлежат обязательному сбору и утилизации, а в отдельных случаях – уничтожению.

**Анализ защиты окружающей среды от вредного воздействия отработавших водных растворов ТМС.** Разнообразные технологические процессы вспомогательного производства предполагают использование широкого ассортимента водных растворов ТМС, которые перед употреблением разводят водой, содержание концентрата в конечном продукте составляет 2...5%. Этот факт существенно увеличивает реальную долю общего объема потребления водных растворов ТМС среди прочих продуктов, содержащих нефтепродукты и ПАВ. Для уменьшения объема отработавших водных растворов ТМС на многих предприятиях реализованы *индивидуальные и централизованные схемы очистки*. Этот путь предполагает периодическое удаление загрязнений и добавку свежего продукта. Проведение очистки и регенерации работающих водных растворов ТМС на месте потребления позволяет снизить их расход примерно на 20...50%, устранить неприятные запахи и на 94% снизить возникновение дерматитов у обслуживающего персонала [1; 4–6]. Полностью отработавшие водные растворы ТМС подлежат обезвреживанию и утилизации. Зарубежные специалисты считают это не только экологическим мероприятием, но и источником получения прибыли, поскольку продукты, получаемые при разделении или переработке отработавших водных растворов ТМС, могут являться товарными [1; 3; 4; 7]. Сброс отработавших водных растворов ТМС или их подача в очистные устройства без предварительной обработки запрещены. Наличие в отработавших продуктах дорогостоящих дефицитных компонентов повышает экономическую целесообразность их утилизации. Обезвреживание отработавших водных растворов ТМС, как правило, предполагает разложение их на воду и нефтепродукты с последующей очисткой. Выделенные из смеси отработавших водных растворов ТМС нефтепродукты используются в основном в качестве топлива [1; 8].

Известно, что в большинстве стран органы здравоохранения ограничивают допустимую концентрацию масла в сточных водах предприятий (обычно не выше 10...50 млн<sup>-1</sup>) [7]. Это делает необходимым очистку выделенной водной фазы. В настоящее время большинство современных способов разложения эмульсий обеспечивают получение воды с содержанием масла не более 20 млн<sup>-1</sup>. Возможна биологическая очистка такой воды [4; 9].

Широкое распространение находят *термические способы обезвреживания сжиганием и упариванием*. Однако простое сжигание отработавших водных растворов ТМС даже со значительным содержанием нефтепродуктов в специальных печах требует существенных затрат и экономически невыгодно. Более рациональным способом является выпаривание, которое дает возможность повторно использовать

водный конденсат для приготовления водных растворов ТМС, а нефтепродукты – в качестве компонента жидкого топлива и в качестве технологической смазки [8; 9].

При *реагентном способе обезвоживания* в качестве деэмульгатора используют различные реактивы (медный купорос, магниевый сернокислый и хлористый, железный купорос, квасцы аммиачные, марганец уксуснокислый и др.) [1; 9].

Среди известных промышленных способов разрушения отработавших водных растворов ТМС наиболее распространены способы с использованием химических реагентов, однако возможны также и *отстаивание и сепарация* [1; 9]. В основном это относится к выделению нефтепродуктов.

Наиболее перспективными из *физико-химических способов* являются: обратный осмос, ультрафильтрация, тонкопленочное испарение или электрохимические способы разрушения эмульсионных компонентов, а также совмещение их с реагентными способами [1; 9]. Представляет интерес способ интенсификации технологии мембранного разделения, основанный на магнитооживлении магнитных металлокерамических тел, устанавливаемых в канале трубчатых элементов, что способствует более высокому концентрированию нефтепродуктов и повышению производительности ультрафильтрации в 1,1...1,3 раза [1; 9].

Получаемые при разделении и очистке продукты обычно содержат посторонние примеси, повышающие химическую потребность в кислороде (ХПК) отходов. В ряде стран с учетом ХПК установлено стоимостное возмещение за степень загрязнения окружающей среды [7]. Отработавшие водные растворы ТМС имеют достаточно высокие значения ХПК, что также усложняет процесс их разделения (комбинирование различных процессов), повышая тем самым его стоимость.

Для отработавших водных растворов ТМС наиболее рациональным признан способ сбора и утилизации непосредственно на местах их потребления. Это связано с необходимостью разрушения и обезвреживания больших объемов эмульсионных отходов, а также с необходимостью параллельной очистки выделяемой из отходов воды, что более экономично и технически целесообразно производить на местах потребления.

Перед многими промышленными предприятиями остро стоит проблема утилизации отработавших водных растворов ТМС. Это объясняется тем, что при сравнительно небольших объемах отработавших водных растворов ТМС для большинства малых и средних предприятий, установка специализированного оборудования по переработке и утилизации этих растворов, как и их транспортировка на крупные предприятия (обладающие таким оборудованием) экономически нецелесообразны. Для таких предприятий перспективным является поиск способов максимального применения отработавших водных растворов ТМС непосредственно на предприятии либо на предприятиях данного региона, причем желательно с минимальными затратами на очистку и переработку. Один из возможных способов такого применения отработавших водных растворов ТМС – использование их вместо воды в технологии получения эмульсий на основе нефтесодержащих отходов (НСО) с помощью ударных волн, генерируемых пневматическим излучателем с последующим использованием для различных целей как самим предприятием-изготовителем, так и другими потребителями эмульсии [10; 11]. Эти растворы содержат в своем составе наряду с нефтепродуктами значительное количество различных поверхностно-активных веществ, которые трудно выделить из раствора и утилизировать. Добавление к НСО (вместо воды) отработавших водных растворов ТМС позволит не только экономить воду, нефтепродукты и эмульгаторы, необходимые для приготовления стабильной эмульсии, но и значительно улучшить экологическую обстановку в регионе за счет снижения объемов отработавших водных растворов ТМС, попадающих в сточные воды.

Обоснование возможности использования отработавших водных растворов ТМС вместо воды при приготовлении эмульсии на основе НСО и является *целью данного исследования*.

**Методика определения влияния содержания отработавших водных растворов ТМС и эмульгатора в эмульсии на её стабильность.** Для всех экспериментальных исследований использовались одинаковые по первоначальному химическому составу НСО и отработавшие водные растворы ТМС. С целью повышения достоверности экспериментов в каждой серии опытов поддерживались одинаковые условия: давление в сети сжатого воздуха, частота импульсов, температура жидкости, содержание веществ, влияющих на стабильность эмульсии, и время перемешивания.

Компоненты для эксперимента подготавливали следующим способом. В ёмкость заливалась вода (объем, которой определялся по высоте столба жидкости) либо отработавший водный раствор ТМС, затем добавлялся эмульгатор (объем измерялся мерной колбой). Жидкость перемешивалась до полного растворения эмульгатора при помощи ударных волн, генерируемых пневматическим излучателем. После этого добавлялись НСО, которые использовались в качестве основы для приготовления эмульсии. Компоненты нагревались при помощи трубчатого электронагревателя.

Последовательность проведения экспериментов: после перемешивания в течение 15 минут (так как большее время перемешивания не даёт ощутимого влияния на стабильность) отбиралась проба с по-

верхности жидкости и со дна емкости; затем добавлялся эмульгатор для получения нового процентного соотношения «отработавший водный раствор ТМС – эмульгатор» и проверялась температура жидкости (при необходимости проводился дополнительный подогрев); компоненты вновь перемешивались в течение 15 минут и т.д.

Стабильность приготовленной эмульсии оценивалась по количеству выделившейся воды за промежутки времени от 1 до 30 дней. Расслоение измерялось при помощи пробирок по высоте столба жидкости. Стабильность эмульсии  $y$  (содержание в эмульсии избыточной воды, находящейся в неэмульгированном состоянии) в процентах вычислялась по формуле:

$$y = \frac{V_1}{V} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем воды, выделившейся из эмульсии, мл;  $V$  – объем испытуемой эмульсии, мл.

**Экспериментальное исследование влияния содержания отработавших водных растворов ТМС и эмульгатора в эмульсии на её стабильность.** Ранее были проведены экспериментальные исследования, которые позволили определить процентное содержание воды в эмульсии на основе НСО, приготовленной с помощью ударных волн, генерируемых пневматическим излучателем, что дало возможность получить эмульсию с требуемой стабильностью [10]. В качестве эмульгаторов использовались два состава. В составе 1 эмульгатор – синтетическое моющее средство МС-32»; в составе 2 – Лабомид 101. Эксперименты показали, что использование состава 2 дает лучший результат. Определение оптимального содержания воды представлено в [10] и на рисунках 1 и 2.

При исследовании влияния содержания отработавших водных растворов ТМС и эмульгатора в эмульсии на её стабильность содержание отработавших водных растворов ТМС принималось по результатам экспериментов [10] (для эмульсий, используемых непосредственно на предприятии, – 40% от объема НСО; для эмульсий на продажу – 30%); в качестве эмульгатора использовался состав 2.

Исследования проводились на опытно-промышленной установке по приготовлению эмульсии с помощью ударных волн, генерируемых пневматическим излучателем, на ОАО Полоцкий завод «Проммашремонт». При этом установлена частота импульсов – 1 импульс в секунду при давлении в сети подвода сжатого воздуха 0,4 МПа.

Эмульгатор вводился в объеме 0; 20; 40; 60; 80 и 100% от объема, использованного при экспериментальных исследованиях, в которых использовались НСО и вода. Результаты проведенных экспериментов (средний процент выделившейся воды) представлены на рисунках 3 и 4. Результаты экспериментальных исследований при содержании эмульгатора 20% и без эмульгатора не приведены, так как в этих случаях стабильная эмульсия не была получена.

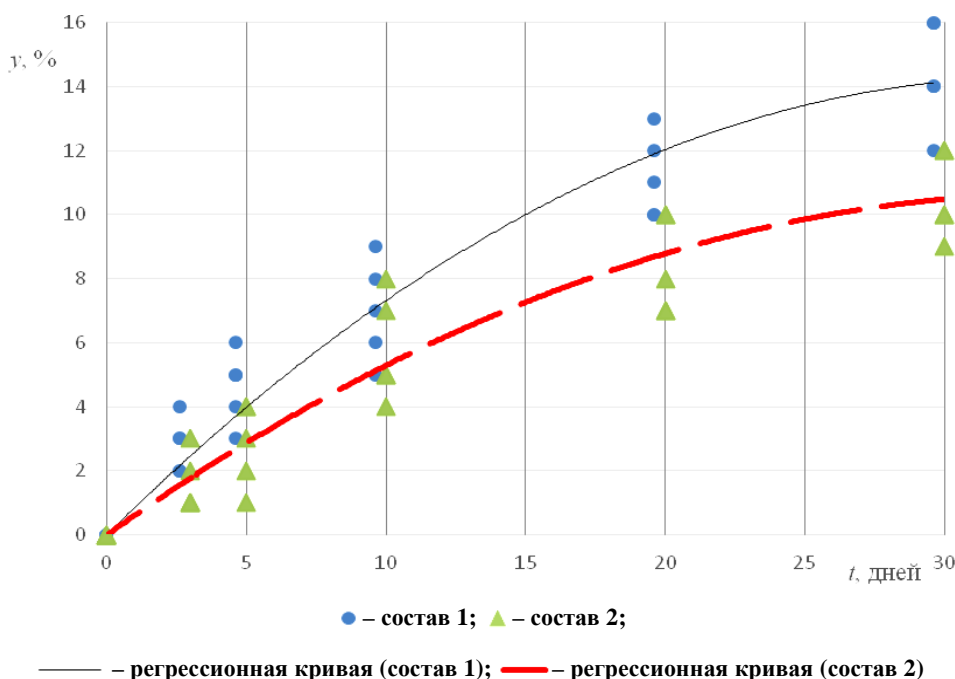


Рисунок 1. – Доля выделившейся воды из эмульсии  $y$  за время  $t$  при начальном содержании воды в отходах 40 %

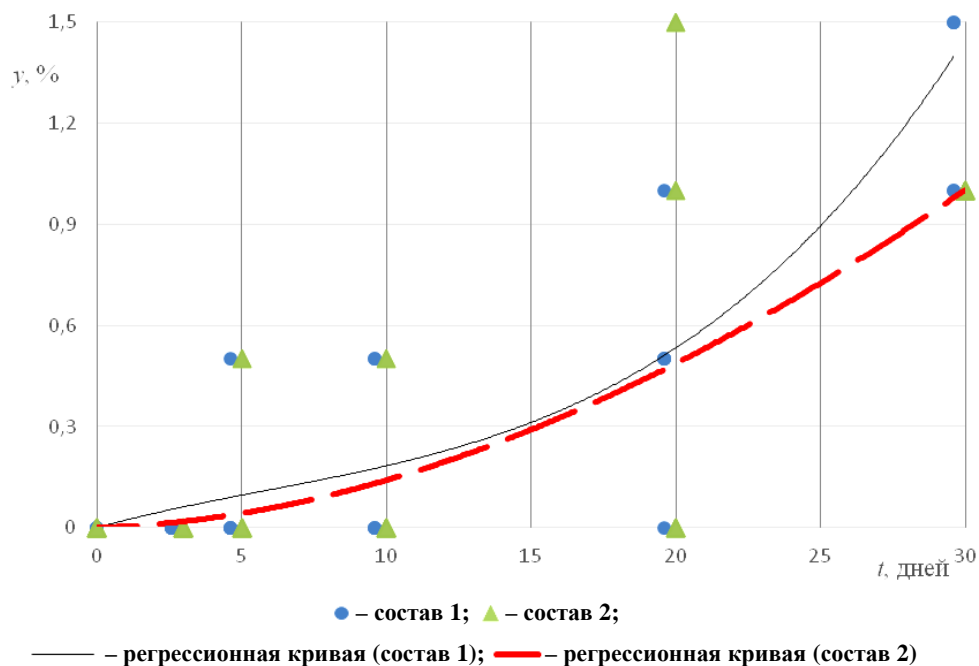


Рисунок 2. – Доля выделившейся воды  $y$  из эмульсии за время  $t$  при начальном содержании воды в отходах 30 %

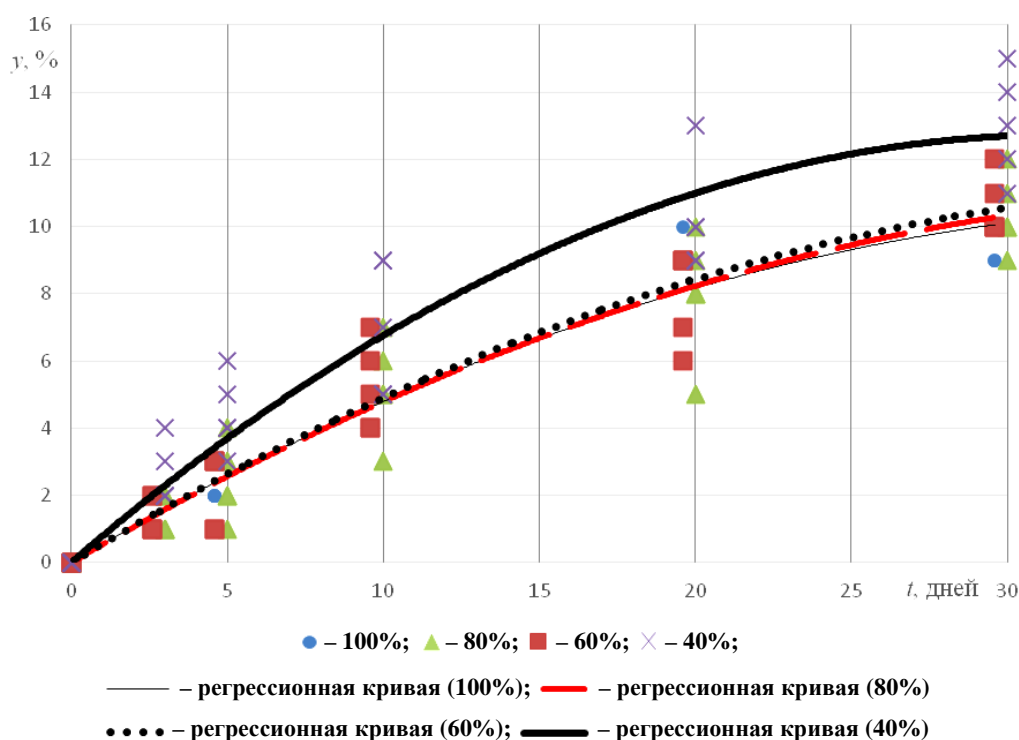


Рисунок 3. – Доля выделившейся воды из эмульсии  $y$  за время  $t$  при содержании отработавшего водного раствора ТМС в отходах 40 % (в процентах указана доля эмульгатора от исходного объема)

Замена воды на отработавший водный раствор ТМС при производстве эмульсии оказывает положительное влияние на стабильность эмульсии (см. рисунки 1–4).

Использование вместо воды отработавших водных растворов ТМС позволяет уменьшить применение эмульгатора при сохранении требуемой стабильности эмульсии. Так, на рисунке 3 видно, что при содержании эмульгатора 100, 80 и 60% от объема эмульгатора, используемого при приготовлении эмуль-

сии, состоящей из 60% НСО и 40% воды, регрессионные кривые практически совпадают, что говорит о почти одинаковой стабильности эмульсий.

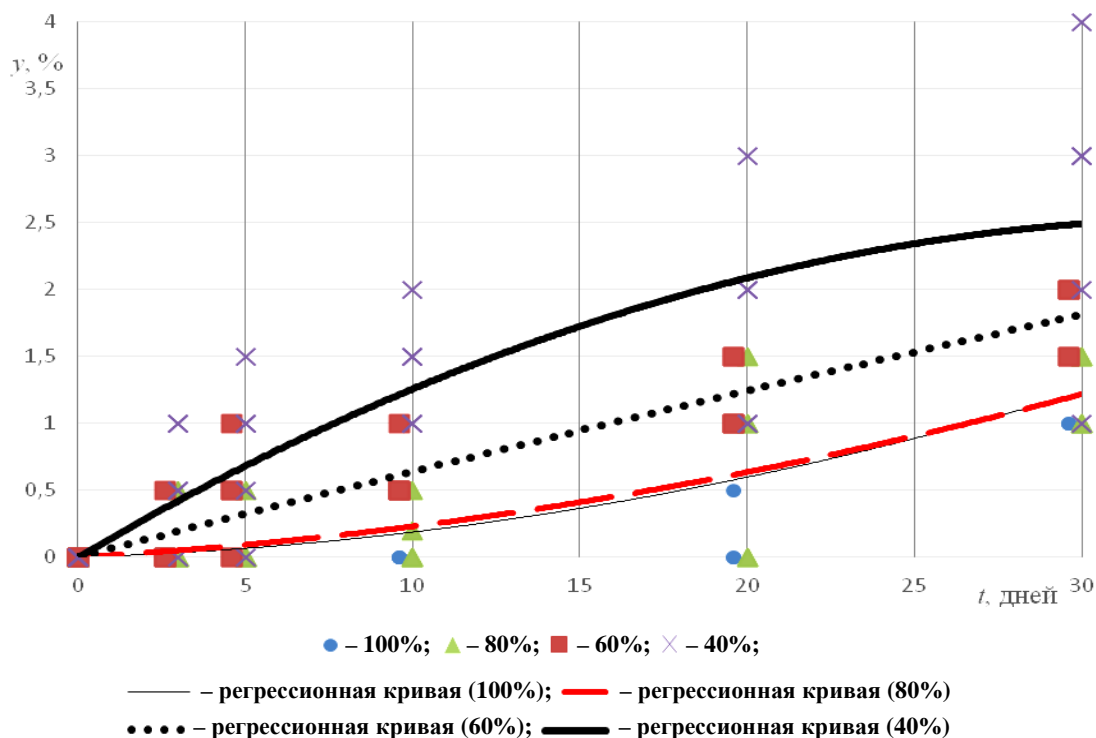


Рисунок 4. – Доля выделившейся воды из эмульсии  $\gamma$  за время  $t$  при содержании отработавшего водного раствора ТМС в отходах 30 % (в процентах указана доля эмульгатора от исходного объема)

Из рисунка 4 видно, что лишь при содержании эмульгатора 40% от объема эмульгатора, используемого при приготовлении эмульсии, состоящей из 70 % НСО и 30 % воды, получается эмульсия, не обладающая требуемой стабильностью (в нескольких опытах).

Таким образом, при использовании вместо воды отработавших водных растворов ТМС содержание эмульгатора можно уменьшить на 40...60%, так как отработавшие водные растворы ТМС включают поверхностно-активные вещества и щелочные добавки, позволяющие получить эмульсию с требуемой стабильностью. При использовании вместо воды в эмульсии отработавших водных растворов ТМС уменьшается объем их попадания в окружающую среду на величину объема использованного раствора и тем самым улучшается экологическая обстановка в регионе.

Полученная эмульсия использовалась на филиале «НЖБ» ОАО «Кричевцементношифер» в качестве противoadгезионного покрытия, наносимого на поверхности форм для изготовления железобетонных изделий, что обеспечило нормативное качество поверхностей изготавливаемых изделий при себестоимости на 30...70% ниже, чем у промышленных эмульсий, реализуемых современном на рынке.

#### Выводы

1. Доказана возможность использования отработавших водных растворов ТМС вместо воды при приготовлении эмульсии с требуемой стабильностью на основе НСО с помощью ударных волн, генерируемых пневматическим излучателем.

2. Определено оптимальное содержание эмульгатора в эмульсии, позволяющее получить эмульсию со стабильностью, достаточной для ее промышленного использования в качестве противoadгезионного покрытия форм при производстве железобетонных изделий.

3. Результаты исследований позволяют усовершенствовать технологию приготовления эмульсии. Использование предприятиями предложенной технологии позволяет защитить окружающую среду от вредного воздействия НСО и отработавших водных растворов ТМС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смазочные материалы и проблемы экологии / А.Ю. Евдокимов [и др.]. – М. : ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000. – 424 с.

2. Папок, К.К. Ядовитость топлив, масел и технических жидкостей / К.К. Папок, И.Г. Барон. – М. : Изд-во М-ва обороны СССР, 1960. – 79 с.
3. Gyula, Oros. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants / Oros Gyula // Environ. Int. – 2002. – 28, № 5. – P. 337–348.
4. Leslie, P. A water reuse system for pikes peak / P. Leslie, T. Sanders, E. Marybeth. – Colorado : Abstr. 4 th International Conference on Life Support and Biosphere Science, Baltimore, Md, Aug. 6–9, 2000. Life Support and Bios, Sci. – № 1. – 2000. – 133 p.
5. Тельнов, Н.Ф. Очистка машин и вопросы экологии / Н.Ф. Тельнов // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 1996. – № 4. – С. 36–41.
6. Говорушко, С.М. Экологические последствия добычи, транспортировки и переработки ископаемого топлива / С.М. Говорушко ; Дальневосточный федеральный ун-т ; РАН, Дальневосточное отд-ние, Тихоокеанский ин-т географии. – Владивосток : Дальнаука, 2014. – 208 с.
7. Основы общей экологии и международной экологической политики : учеб. пособие для вузов / Р.А. Алиев [и др.] ; МГИМО МИД России. – М. : Аспект Пресс, 2014. – 382 с.
8. Шурыгин, А.П. Огневое обезвреживание промышленных сточных вод / А.П. Шурыгин, М.Н. Бернардинер. – К. : Техника, 1976. – 200 с.
9. Курганский, М.И. Установки заводского изготовления и компактные сооружения для очистки сточных вод : учеб. пособие / М.И. Курганский, В.Н. Зенцов, М.С. Клявлин. – Уфа : Реактив, 2001. – 90 с.
10. Иванов, В.П. Утилизация сточных вод с нефтесодержащими отходами эмульгированием и сжиганием / В.П. Иванов, В.А. Дронченко // Вестн. Белорус. гос. с.-х. акад. – 2015. – № 4. – С. 141–146.
11. Дронченко, В.А. Влияние содержания воды на стабильность эмульсии на основе отработавших нефтесодержащих продуктов / В.А. Дронченко // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. – 2015. – № 11. – С. 82–86.

Поступила 02.06.2016

## PROTECTION OF THE ENVIRONMENT FROM THE EXHAUST OF AQUEOUS SOLUTIONS OF TECHNICAL DETERGENTS

V. IVANOV, V. DRONCHENKO

*The proposed use of spent aqueous solutions of technical detergents in the production of emulsions based on oily wastes. The results of experimental studies of the effect of spent aqueous solutions of technical detergents on the stability of the emulsion based on oily wastes prepared using shock waves generated by a pneumatic transducer. The optimum content of the emulsifier in the emulsion to obtain emulsion with sufficient stability for industrial use as anti-adhesion coating forms in the production of concrete products. Recommendations for improving technologies to protect the environment from the harmful effects of oily waste and spent aqueous solutions of technical detergents.*

**Keywords:** spent aqueous solutions of technical detergents, the stability of the emulsion, emulsions, geoecology.