

УДК 631.12

ЗАМКНУТАЯ СИСТЕМА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ МОЮЩЕ-ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ СРЕДСТВ ПРИ ОЧИСТКЕ ДОИЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

С. Н. УХОВ, Н. К. РЫБАКОВА, М. В. ГУРЯКОВ, А. И. ТРОФИМОВ

(Кафедра электрификации с.-х. производства)

В статье изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса регенерации растворов моюще-дезинфицирующих средств методом электрохимического регулирования рН раствора. Проведен анализ данных о влиянии метода обработки раствора на его дезинфицирующую способность. Разработаны технологическая схема очистки доильного оборудования и блок-схема автоматического управления процессом.

Эксплуатация оборудования в сельском хозяйстве, в частности в животноводстве, предусматривает необходимость периодической его очистки с применением водных растворов синтетических моющих средств (СМС). В последние годы широкое распространение получили следующие МС: типа МС при обслуживании и ремонте деталей и агрегатов сельскохозяйственных машин, автомобилей и тракторов, а также моюще-дезинфицирующие типа «Дезмол» и МСЖ при обслуживании доильного и молочного оборудования в животноводстве. Внедрение этих средств позволило поставить на новый, качественно более высокий уровень работу служб ремонта и обслуживания оборудования в хозяйствах и на ремонтных предприятиях. Слабым звеном в технологии использования растворов СМС являются их регенерация и повторное использование. И если на заводах по ремонту автотракторной техники существуют технические средства регенерации растворов СМС, то на станциях технического обслуживания животноводства (СТОЖ) данный вопрос остается нерешенным. Механический перенос в условиях СТОЖ методов фильтрации, химической и электрической коагуляции, применяемых для регенерации растворов при ремонте деталей и агрегатов тракторов и автомобилей [4], невозможен. Ни один из указанных методов не обеспечивает полного выделения загрязнений из раствора. Кроме того, при химической и электрохимической коагуляции в раствор вводятся дополнительные ингредиенты, что по санитарным требованиям в условиях СТОЖ нежелательно, а при проведении фильтрации необходима частая замена фильтрующих элементов.

Таким образом, следует выбирать методы регенерации, которые не требовали бы введения в раствор дополнительных компонентов и обеспечивали бы достаточную степень дезинфекции растворов. В этой связи наиболее интересным является электрический метод регенерации растворов электролизом в мембранном электролизере с разделением продуктов электродных реакций. Раствор, подлежащий регенерации, подвергается обработке в электролизере с нерастворимыми электродами. На электроды подается напряжение постоянного тока, и в результате электролиза воды и избирательного переноса ионов через ионообменную мембрану в анодной зоне электролизера значение рН раствора уменьшается, в катодной — повышается. Снижение значения рН раствора приводит к сжатию диффузной оболочки вокруг загрязнений, т. е. к сжатию двойного электрического слоя и уменьшению (практически до 0) дзета-потенциала загрязнений. В этот момент коллоидные частички загрязнений находятся в изоэлектрическом состоянии, происходят их коагуляция и выпадение в осадок [2], что позволит полностью очистить раствор от загрязнений.

Для последующего анализа процесса регенерации необходимо предварительно оценить теоретически возможные затраты энергии при изменении рН раствора. Степень снижения значения рН в анодной зоне

является функцией количества электричества, прошедшего через раствор, она зависит от числа переноса ионов через мембрану, типа мембраны (анионообменная, катионообменная) и состава композиции моющего средства. В общем случае число переноса может быть выражено уравнением

$$n_a = \frac{C_a l_a}{\sum_{i=1}^k C_i l_i}, \quad (1)$$

где C_a и C_i — концентрация a и i -го иона в растворе, г·ион/л; l — подвижность ионов, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. n_a и определяет долю тока, переносимую определенным ионом [3]. Средства типа МС и МСЖ представляют собой смесь солей натрия (Na_2SO_4 ; Na_2CO_3 ; $\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$; Na_2SiO_3) с поверхностно-активным веществом. При электролизе в воде в процессе диссоциации солей образуются ионы Na^+ , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Последние два иона отличаются низкой подвижностью, поэтому можно предположить, что в переносе тока участвуют ионы Na^+ , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , а также ионы H^+ и $(\text{OH})^-$, образующиеся в результате электролиза воды. Суть процесса сводится к следующему: при электролизе к катоду перемещаются катионы Na^+ и H^+ , а к аноду — анионы SO_4^{2-} , OH^- и CO_3^{2-} . Поскольку потенциал выделения водорода более положителен, чем натрия, на катоде выделяется газообразный водород и в прикатодном пространстве накапливаются анионы OH^- (за счет разложения воды) и катионы Na^+ , при этом образуется NaOH . Так как потенциал OH^- более отрицателен, чем SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , на аноде происходит окисление OH^- с выделением газообразного кислорода. В прианодном пространстве накапливаются анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и H_2^+ (за счет разложения воды) и образуются кислоты. Таким образом, если при помощи мембраны исключить свободную диффузию ионов, в камерах электролизера изменяется рН раствора.

Теория мембранных процессов разделения позволяет дать количественную оценку процесса [3]. Для этого в соответствии с выражением (1) были составлены системы уравнений для определения чисел переноса ионов в функции количества электричества при использовании катионообменной и анионообменной мембран.

Для катионообменной мембраны

$$n_{\text{Na}^+} = \frac{\left(C_{\text{Na}^+} n_{\text{Na}^+} + \frac{D}{F}\right) l_{\text{Na}^+}}{\left(C_{\text{H}^+} n_{\text{H}^+} + \frac{D}{F}\right) l_{\text{H}^+} + \left(C_{\text{Na}^+} - n_{\text{Na}^+} + \frac{D}{F}\right) l_{\text{Na}^+}}; \quad (2)$$

$$n_{\text{H}^+} = \frac{\left(C_{\text{H}^+} + n_{\text{H}^+} \frac{D}{F}\right) l_{\text{H}^+}}{\left(C_{\text{H}^+} + n_{\text{H}^+} \frac{D}{F}\right) l_{\text{H}^+} + \left(C_{\text{Na}^+} - n_{\text{Na}^+} \frac{D}{F}\right) l_{\text{Na}^+}}.$$

Для анионоактивной мембраны

$$n_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} = \frac{\left(C_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} - n_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} \frac{D}{F}\right) l_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}}{\left(C_{\text{OH}^-} + n_{\text{OH}^-} \frac{D}{F}\right) l_{\text{OH}^-} + \left(C_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} - n_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} \frac{D}{F}\right) l_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} + \left(C_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} - n_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} \frac{D}{F}\right) l_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}};$$

$$n_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} = \frac{\left(C_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} - n_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} \frac{D}{F}\right) l_{1/2 \text{CO}_3^{2-}}}{\left(C_{\text{OH}^-} + n_{\text{OH}^-} \frac{D}{F}\right) l_{\text{OH}^-} + \left(C_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} - n_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} \frac{D}{F}\right) l_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} + \left(C_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} - n_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} \frac{D}{F}\right) l_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}}$$

$$n_{\text{OH}^-} = \frac{\begin{array}{l} \xrightarrow{\hspace{10em}} \\ + \left(C_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} - n_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} \frac{D}{F} \right) l_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} \\ \left(C_{\text{OH}^-} + n_{\text{OH}^-} \frac{D}{F} \right) l_{\text{OH}^-} \end{array}}{\begin{array}{l} \left(C_{\text{OH}^-} + n_{\text{OH}^-} \frac{D}{F} \right) l_{\text{OH}^-} + \left(C_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} - n_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} \frac{D}{F} \right) l_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} + \\ \xrightarrow{\hspace{10em}} \\ + \left(C_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} - n_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} \frac{D}{F} \right) l_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} \end{array}} \quad (3)$$

где

$$C_{\text{Na}^+} l_{\text{Na}^+}; C_{\text{H}^+} l_{\text{H}^+}; C_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} l_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}; C_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} l_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} \text{ и } C_{\text{OH}^-} l_{\text{OH}^-}$$

концентрации и подвижность соответствующих ионов.

Решение данных систем уравнений на ЭВМ ЕС-1020 позволило получить соответствующие зависимости чисел переноса от количества электричества:

$$\begin{aligned} n_{\text{Na}^+} &= 1,081 - 166 \cdot 10^{-6} D; \quad n_{\text{H}^+} = -0,081 + 166 \cdot 10^{-6} D; \\ n_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} &= 0,1385 + 0,0002 D; \quad n_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} = 0,6775 - 0,0001 D; \\ n_{\text{OH}^-} &= 0,18886 - 10^{-7} D. \end{aligned}$$

С учетом рассчитанных чисел переноса увеличение кислотности в анолите или эквивалентной щелочности в катодите можно определять по следующим формулам:

для катионообменной мембраны

$$K = \frac{1}{F} \int n_{\text{Na}^+} dD \quad (\text{г} \cdot \text{эquiv/л}), \quad (4)$$

для анионообменной

$$K_k = \frac{1}{F} \int_0^D (n_{1/2 \text{CO}_3^{2-}} + n_{1/2 \text{SO}_4^{2-}}) dD \quad (\text{г} \cdot \text{эquiv/л}), \quad (5)$$

где F — число Фарадея ($F = 96500$ Кл).

Зная увеличение кислотности, можно перейти к значению рН раствора в анодной камере электролизера [5]:

$$\text{pH} = \lg (K + 10^{-\text{pH}_{\text{исх}}}), \quad (6)$$

где $\text{pH}_{\text{исх}}$ — исходное значение рН раствора ($\text{pH}_{\text{исх}} = 10$).

Решение уравнений (2)–(6) на ЭВМ ЕС-1020 позволило получить конкретные значения рН раствора в интересующих нас пределах расхода количества электричества. Результаты представлены в виде графиков (рис. 1). Как показали расчеты, при высоких исходных значениях рН второй член суммы под логарифмом в уравнении (6) можно не учитывать, поскольку все определяется кислотностью и буферной емкостью раствора. Это подтверждают и результаты расчетов. Несмотря на относительно низкую подвижность ионов натрия (они переносят ток в случае катионообменной мембраны), степень снижения рН раствора больше, нежели при анионоактивной. Это также объясняется тем, что перенос ионов натрия резко меняет буферную емкость раствора. Анализ полученных данных позволяет заключить, что при выбранном способе регенерации можно достичь желаемого результата, т. е. снижения рН раствора до значений, близких к 2,0. При этом теоретический расход количества электричества на 1 л раствора составит 1000 Кл.

Экспериментальную проверку расчетных данных проводили при использовании раствора моюще-дезинфицирующего средства МСЖ-3С концентрацией 10 г/л. Концентрация загрязнений 15 г/л. Раствор под-

вергали обработке в мембранном электролизере с нерастворимым анодом марки ОРТА и графитовым катодом. В качестве разделяющей перегородки использовали катионообменную мембрану МК-40. Объем электролизера 60 л.

В целях сокращения числа опытов был спланирован многофакторный эксперимент ²⁵. С учетом основных технологических параметров, влияющих на процесс, в качестве факторов были выбраны следующие: X_1 — сила тока на единицу объема регенируемого раствора, А/м³; X_2 — расстояние между электродами, мм; X_3 — отношение объема раствора к площади электродов, м³/м²; X_4 — время обработки, мин; X_5 — исходная температура раствора. Параметром оптимизации (y) является рН раствора. Получено уравнение регрессии, адекватно описывающее эксперимент,

$$y = 3,82 - 1,53X_1 - 0,056X_2 - 0,268X_3 + 0,156X_4 + 0,04X_5.$$

Оптимальное сочетание факторов для того, чтобы достичь значения рН раствора, необходимого для полной коагуляции загрязнений, определяли методом «крутого восхождения» по поверхности отклика, описываемой приведенным выше уравнением [1]. Оптимальным соотношением факторов является

$$\begin{aligned} X_1 &= 2 \text{ кА/м}^3; & X_2 &= 20 \text{ мм}; \\ X_3 &= 0,3 \text{ м}^3/\text{м}^2; & X_4 &= 75 \text{ мин}; \\ & & X_5 &= 45 \text{ }^\circ\text{С}, \end{aligned}$$

при этом значение рН раствора составляет 2,15, степень удаления загрязнений, контролируемая по оптической плотности раствора, — 100 %, энергозатраты — 18,0 кВт·ч/м³. При напряжении на электродах 60В сила тока на единицу объема в 1 ч равна 300 А·ч/м³. Так как 1А·ч = 3600 Кл, расход количества электричества составит 1200 Кл на 1 л раствора, или на 20 % выше теоретического, что, по-видимому, можно объяснить наличием поверхностно-активных веществ в растворе, которые, по всей вероятности, влияют на числа переноса ионов. Но в целом полученные данные согласуются с теоретическими и подтверждают правильность выбранного пути. Однако следует отметить достаточно высокие энергозатраты. В целях их снижения через раствор в анодной камере электролизера пропускают углекислый газ в количестве 0,002 м³/л, а затем проводят электрохимическую обработку раствора. Это позволило, предварительно снизив рН раствора, сократить энергозатраты до 7 кВт·ч/м³.

Полученные данные были использованы при разработке устройства регенерации растворов, которое испытывали на СТОЖ Солнечногорско-

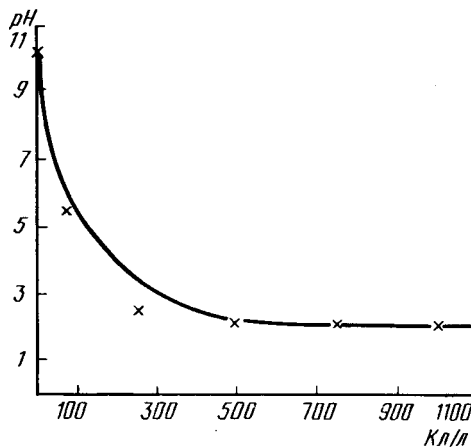


Рис. 1. Теоретическая зависимость рН раствора от расхода электричества.

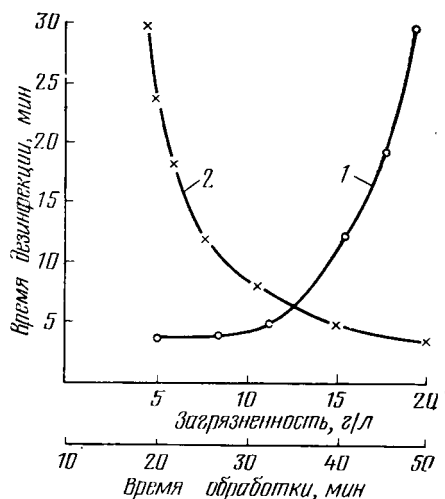
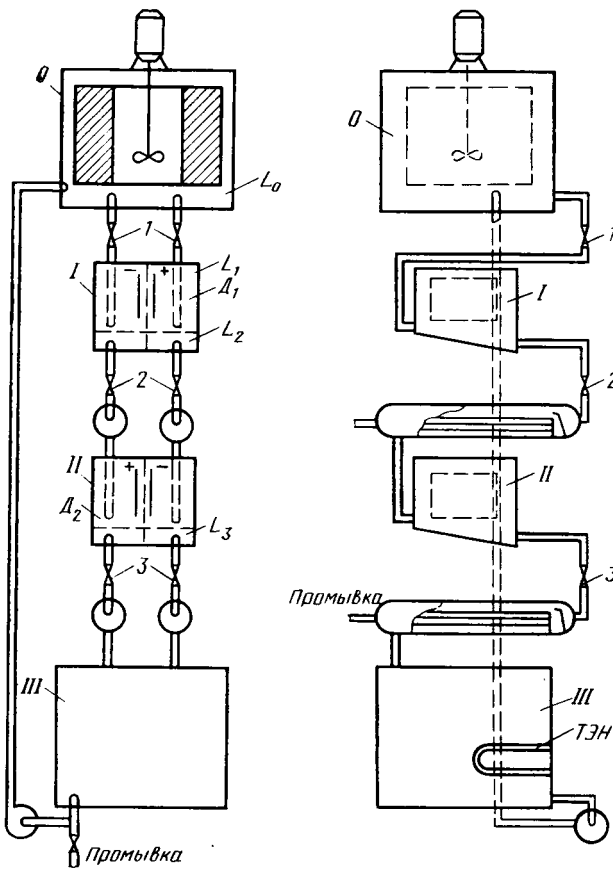


Рис. 2. Зависимость времени дезинфекции (гибели микроорганизмов, внесенных в раствор) от загрязненности раствора (1) и времени обработки в электролизере (2).

Рис. 3. Технологическая схема установки.



го РТП Московской области. Раствор средства МСЖ-3С исходной концентрации 5 г/л подвергали очистке перед сбросом в канализацию. При этом раствор проходил камеры электролизера — анодную, а затем катодную, что позволило практически полностью восстановить рН раствора. Моющая и дезинфицирующая способность раствора восстанавливалась при добавлении 25—30 % моюще-дезинфицирующего средства. Особое требование для растворов, применяемых при очистке доильного оборудования, — это сохранение дезинфицирующей способности. Результаты оценки дезинфицирующей способности раствора в процессе регенерации (по методике Киевского НИИ эпидемиологии и вирусологии) представлены на рис. 2. При регенерации дезинфицирующая способность раствора достигает значений, которые характерны для свежеприготовленного раствора. Таким образом, из раствора выведены все загрязнения и патогенная микрофлора. Это свидетельствует о том, что раствор, регенерированный предлагаемым способом, можно повторно использовать после соответствующей корректировки.

Технологическая схема установки для очистки деталей с автоматизированной системой регенерации моющего раствора представлена на

Ключ к схеме управления замкнутой системой использования растворов

W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_7	W_8	W_9	W_{10}
в = 1	в = 1	в = 1	в = 1	о = 1	о = 1	о = 1	в2,3 = 1	в2,3 = 1	вк = 1
н = 0	н = 0	н = 0	н = 0	з = 0	з = 0	з = 0	н2,3 = 0	н2,3 = 0	от = 0
L_0	L_1	L_2	L_3	V_1	V_2	V_3	D_1	D_2	N

Примечание. в — выше; н — ниже; о — открыт; з — закрыт; вк — включен; от — отключен.

Рис. 4. Блок-схема автоматического управления процессом регенерации раствора.

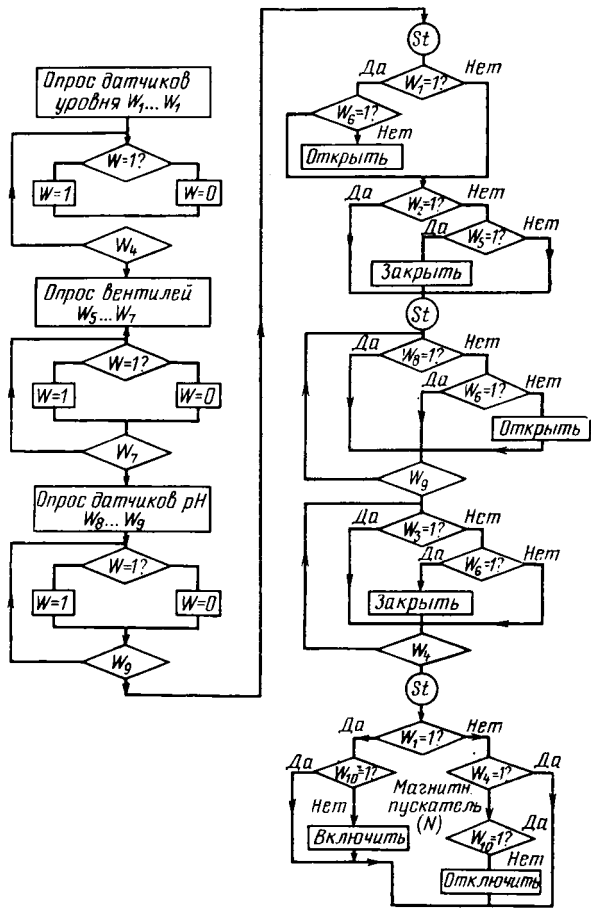


рис. 3. Установка состоит из моечной камеры 0, бака для приготовления раствора IV, двух секций электролизера I, II, тонкослойных отстойников III для удаления скоагулированных загрязнений. Установка работает следующим образом: детали загружаются в моечную камеру, раствор насосом подается из бака IV в камеру 0 и детали подвергаются очистке. По окончании процесса очистки деталей включают систему регенерации. Раствор из камеры 0 через клапаны 1 поступает в секцию I электролизера и подвергается обработке. По достижении значения pH раствора в анодной камере (рН 2,3) раствор через клапаны 2 поступает во вторую секцию электролизера, пройдя через отстойник, а новая порция раствора заливается в первую секцию. При этом раствор из анодной камеры секции I поступает в катодную камеру секции II, а из катодной камеры секции I в анодную камеру секции II и процесс повторяется. Теперь весь раствор прошел обработку в анодной камере и через клапаны 3 и отстойник поступает в бак IV. После регенерации всего объема раствора в бак IV добавляют необходимое количество моюще-дезинфицирующего средства и используют повторно. Удаление шлама из отстойников производится промывкой. Контроль и управление процессом осуществляются при помощи датчиков уровня $L_0 - L_3$, датчиков pH $D_1 - D_2$, электромагнитных клапанов 1—3 и магнитного пускателя. Блок-схема автоматического управления представлена на рис. 4, а ключ к схеме управления дан в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. — М.: Металлургия, 1968. — 2. Кульский Л. А., Стро- кач П. П. Технология очистки природных вод. — Киев: Высшая школа, 1986. — 3. Стендер В. В. Диаграммы для элект-

ролиза водных растворов. — М., Л.: Госхимиздат, 1948. — 4. Тельнов Н. Ф. Технология очистки сельскохозяйственной техники. — М.: Колос, 1983. — 5. Филинчук В. Л. Закономерности изменения

pH воды при ее электролизе с разделением продуктов электродных реакций. — Гидромелиорация и гидротехническое строительство, вып. 10. Львов, 1982, с. 63.

Статья поступила 24 июня 1988 г.