

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

**К.В. Кочеткова¹, А.А. Лукьянов¹, Р.Р. Фаизов¹, А.В. Шарапова¹,
Ю.С. Евсевичева¹, М.В. Бузаева¹, О.А. Давыдова¹, Е.С. Климов¹,
Н.А. Бунаков², Д.В. Козлов²**

¹ Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск

² Ульяновский государственный университет, г. Ульяновск

Исследована очистка отработанных противообледенительных жидкостей сорбцией на цеолитах. Определены оптимальные параметры процессов очистки. Показана возможность использования природных цеолитов для утилизации противообледенительных жидкостей с получением водных растворов гликолей.

Ключевые слова: противообледенительные жидкости, очистка, сорбция, природные цеолиты.

Введение

Большинство современных производственных процессов связано с применением технологических жидкостей. Значительное место среди них занимают противообледенительные жидкости (ПОЖ). ПОЖ применяется при обработке поверхности воздушных судов. Их основной функцией является понижение точки замерзания осадков, которые попадают на самолет. Обработка ПОЖ препятствует накоплению льда, снега слякоти или ледяного налета на критических поверхностях.

ПОЖ характеризуются как жидкости I, II, III и IV типа [1]. Основными компонентами ПОЖ являются гликоли (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль или их смеси с водой). Для придания ПОЖ необходимых технологических свойств в них добавляются различные присадки: противокоррозионные (бензотриазолы), противопенные присадки (полидиметилсилоксаны), ПАВ (октилфенолы), краситель (антрахиноновый зеленый), полимерные загустители (полиакрилаты натрия), комплексообразователи (соли этилендиаминтетрауксусной кислоты), катионы металлов и другие компоненты [2].

В условиях эксплуатации ПОЖ загрязняются химическими и механическими примесями. Отработанные ПОЖ образуются в больших количествах и являются отходами 3 класса опасности, что связано в первую очередь с высокой токсичностью гликолей, входящих в их состав. Вопрос об утилизации этих опасных отходов стоит наиболее остро.

Для утилизации ПОЖ чаще всего используют следующую схему (компания EnviroChemie GmbH): механическая очистка – удаление полимерных и противокоррозионных присадок и красителей ультрафильтрацией – извлечение солей металлов на ионообменных смолах – упаривание жидкости¹. Утилизация технологически сложна, содержит целый ряд операций с образованием новых экологически опасных отходов. Полученная смесь этиленгликоля, пропиленгликоля и воды после введения необходимых добавок может быть использована повторно в качестве тепло- и хладоносителя для систем отопления, в качестве автомобильных антифризов, как компонент тормозных и гидравлических жидкостей.

Применение метода ультрафильтрации обеспечивает более 99 % очистки от крупных органических молекул, являющимися присадками ПОЖ, но при этом обладает рядом недостатков. Использование давления в несколько атмосфер требует специального оборудования и высоких энергозатрат. При очистке от полимерных загустителей на поверхности мембраны может образо-

¹ Лахардов С.П. Регенерация противообледенительных жидкостей. URL: <http://enviro-npz.livejournal.com>

Неорганическая химия

ываться слой гелиевого осадка, который затрудняет дальнейшую фильтрацию, в связи с чем необходима тонкая предварительная механическая очистка жидкости.

Основная задача утилизации ПОЖ заключается в комплексном удалении присадок и загрязнений из основных компонентов смеси – гликолей и воды. Для этих целей перспективным является использование природных минералов, среди которых особое внимание уделяется цеолиту [3]. Цеолит способен извлекать такие вещества, как неорганические соли, фенолы, формальдегид, красители, пестициды, хлорамины и хлорорганические вещества, а также поверхностно-активные вещества ионогенного характера и органические кислоты.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности очистки противообледенительных жидкостей на природных цеолитах.

Экспериментальная часть

В работе использовали цеолит Юшанского месторождения Ульяновской области. Минерал, очищенный от механических примесей, подвергали термообработке при 350 °С в течение 1 ч для удаления адсорбированной на поверхности и кристаллизационной воды. Для исследований брали фракцию 1–3 мм. Сорбционные свойства минералов определяли статическим методом. В статических условиях в колбу с загрязненным раствором вносили навеску сорбента в массовом соотношении Т : Ж = 1 : 10, смесь перемешивали в течение 20 мин, затем отстаивали в течение суток. Сорбент отфильтровывали, в фильтрате определяли остаточную концентрацию загрязняющих веществ.

Для изучения процессов очистки использовали противообледенительную жидкость Maxflight 04', содержащую 80 % пропиленгликоля (1,2-пропандиола), воду и около 2 % присадок. Кинематическую вязкость жидкости определяли по ГОСТ 33 с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (ГОСТ 10028).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker AXS D2 Phaser. Использовалось Cu – Kα излучение со сцинтилляционным счетчиком. Термогравиметрический анализ проводили на анализаторе TGA/SGTA 851 e. Условия проведения эксперимента: атмосфера – воздух, 20 мл/мин; скорость нагрева – 8 град./мин; навеска порошка – 10 мг. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре IRAffinity-1. Образцы готовили в таблетках KBr. Исследования по химическому составу ПОЖ проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» с масс-селективным детектором фирмы Thermo ISQ с ионизацией электронным ударом.

Результаты и обсуждение

Цеолиты («кипящие камни») – уникальная группа природных минералов, для которых характерно наличие трехмерного алюмосиликатного каркаса, образующего системы полостей и каналов, в которых расположены щелочные, щелочноземельные катионы и молекулы воды. В общем виде химический состав цеолитов описывается формулой $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где n – валентность катиона металла, x – мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 , y – число молей воды. Щелочные катионы и вода слабо связаны с каркасом и могут быть замещены или удалены путем ионного обмена и дегидратации без разрушения каркаса цеолита. Каркас цеолитов заряжен отрицательно, вследствие чего компенсирующие заряд противоионы могут замещаться на протоны при температурной обработке в присутствии солей металлов (рис. 1).

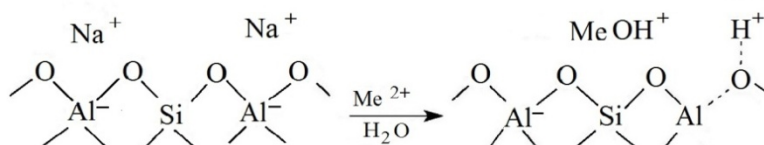


Рис. 1. Адсорбция ионов металлов на каркасе цеолита

Суммарный объем полостей и каналов в цеолитах составляет около 50 % объема, что способствует адсорбции на сорбенте как ионов металлов, так и полярных органических частиц, в частности нефтепродуктов, спиртов, других органических соединений [4].

Сорбционные свойства природных минералов определяются их химическим и фазовым составом, термостабильностью, механической прочностью, устойчивостью к химическим реагентам. Для практического применения цеолита Юшанского месторождения в качестве сорбционного материала нами изучены физико-химические характеристики минерала.

Основную часть оксидов в цеолите представляют оксиды кремния и алюминия (более 80 %), в меньшей степени – оксиды других металлов (% масс.): SiO_2 – 69,89; Al_2O_3 – 11,32; CaO – 3,22; K_2O – 3,08; Fe_2O_3 – 1,04; MgO – 1,03; Na_2O – 0,91; TiO_2 – 0,10; MnO – 0,06; P_2O_5 – 0,21.

По данным рентгенофазового анализа цеолит представляет собой алюмосиликатный сорбент с включением в аморфную фазу кристаллических фаз: кварц, клиноптилолит, полевошпат, кристобалит (рис. 2).

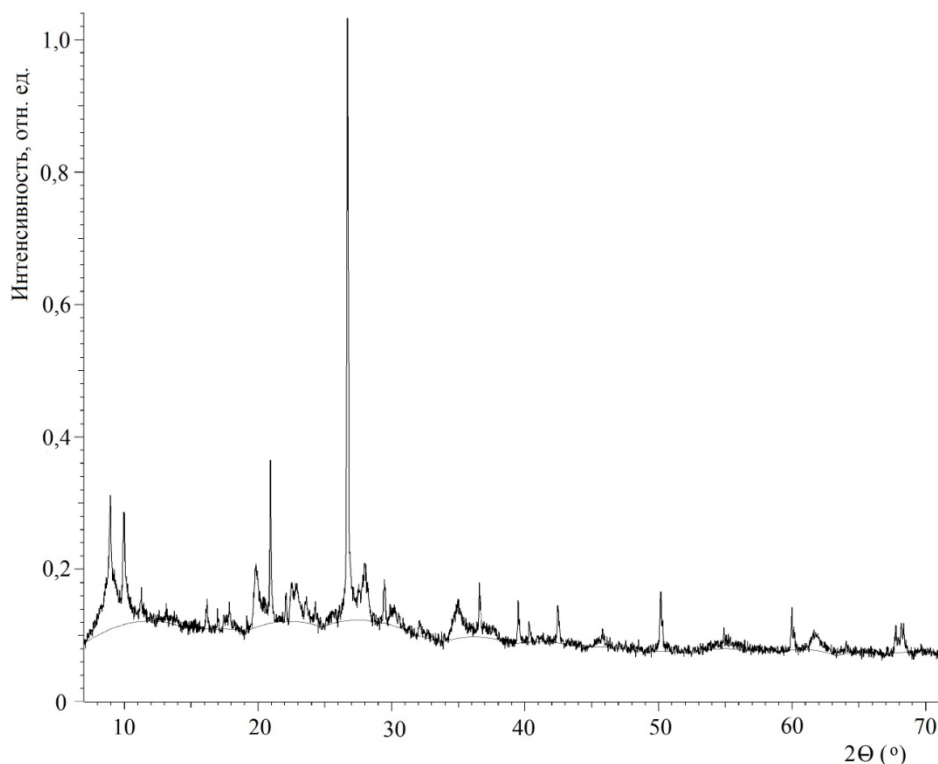


Рис. 2. Дифрактограмма цеолита Юшанского месторождения после термообработки

Методом термогравиметрического анализа (атмосфера – воздух) изучена термическая устойчивость цеолита. В интервале температур 50–250 °С отщепляется сорбированная на поверхности и в порах вода и кристаллизационная вода (потеря массы 10 %). В интервале 400–460 °С отщепляется CO_2 из примесей карбонатов (потеря массы 6 %). Свыше 700 °С начинается разложение цеолита с потерей массы 20 %. Таким образом, для сохранения структуры минерала в случае цеолита температура термообработки не должна превышать 400 °С.

Сорбционные свойства минералов в значительной мере определяются наличием на их поверхности характеристических групп: O-H ; Al-O ; Si-O-Si . Полосы поглощения таких групп фиксируются в ИК-спектрах (рис. 3). Интенсивная полоса поглощения при 1035 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\nu(\text{Si-O-Si})$. Полоса при 792 см^{-1} может быть связана с валентными колебаниями $\nu(\text{Al-O})$. Наличие в цеолите воды подтверждается полосами поглощения: при 3629 см^{-1} гидроксильных групп $\nu(\text{OH})$, связанных водородной связью с атомами кислорода каркаса (Si-O-Si); при 3444 см^{-1} – колебания изолированных групп $\nu(\text{OH})$.

Анализ данных показывает, что цеолит Юшанского месторождения Ульяновской области соответствует типовым характеристикам других месторождений и может быть применен в качестве сорбционного материала.

При наземной обработке воздушных судов, в соответствии с климатическими условиями, исходная ПОЖ разбавляется водой согласно нормативной документации.

Поэтому для проведения экспериментов с ПОЖ по извлечению примесей использовали смесь исходной ПОЖ с дистиллированной водой в соотношении (1 : 2) и (1 : 4). Для экспериментов с отработанными ПОЖ использовали жидкости, очищенные от механических примесей на фильтре.

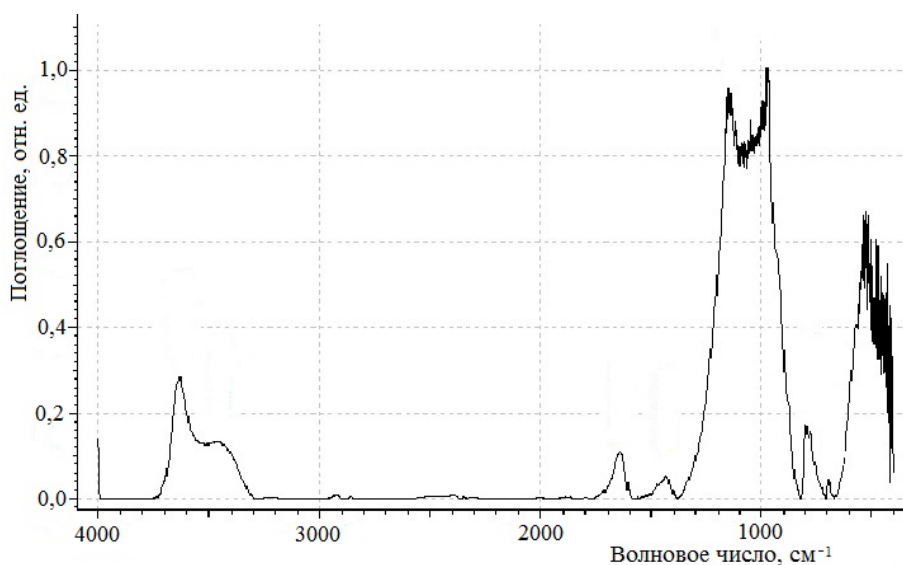


Рис. 3. ИК-спектр цеолита Юшанского месторождения

После обработки сорбентом и отстаивания жидкость отделяли и определяли ее кинематическую вязкость (см. таблицу). Вязкость является одним из основных показателей чистоты жидкости. По изменению вязкости можно судить об удалении присадок и загустителей.

Кинематическая вязкость ПОЖ

Образец	Кинематическая вязкость ν , мм ² /с	Кинематическая вязкость после очистки ν , мм ² /с
Исходная ПОЖ	9,74	–
Разбавленная ПОЖ (1:2)	8,14	1,44
Разбавленная ПОЖ (1:4)	6,45	1,37

После очистки ПОЖ на цеолите вязкость очищаемой жидкости (1:2) уменьшилась в 5,6 раза; для разбавления (1:4) – в 4,7 раза. Это свидетельствует о практически полном извлечении загустителей и других присадок из жидкости.

Полученные результаты подтверждаются методом хромато-масс-спектрометрии (рис. 4). Обработка масс-спектральных данных показывает, что в очищенных на цеолите ПОЖ присутствуют только пики 57, 61, 77 m/z, соответствующие 1,2-пропиленгликолю. Примеси присадок не обнаруживаются.

Полученные результаты были использованы для разработки экологически приемлемой технологии утилизации ПОЖ (рис. 5).

Отработанные ПОЖ, очищенные от механических примесей, поступают в реактор 2, в который подается расчетное количество цеолита из емкости 1 ($T : Ж = 1 : 10$ или $1 : 20$). Суспензию перемешивают с цеолитом в течение 1 ч. Разделение и отстаивание полученной суспензии проводят в течение суток. Жидкость отделяют от сорбента, направляют в емкость 4 и далее на утилизацию для вторичного использования. Отработанный сорбент поступает в емкость 5 и далее на утилизацию или термическую регенерацию. Полученная смесь пропиленгликоля и воды может быть использована повторно в качестве антифриза.

Для изучения возможности многократного применения цеолита для очистки на одной порции сорбента проводили извлечение примесей из 3 порций ПОЖ, разбавленной в 2 раза. При трехкратном использовании цеолита наблюдалась высокая степень извлечения примесей. Кинематическая вязкость в очищенных образцах составила: 1,44; 1,42; 1,48 мм²/с.

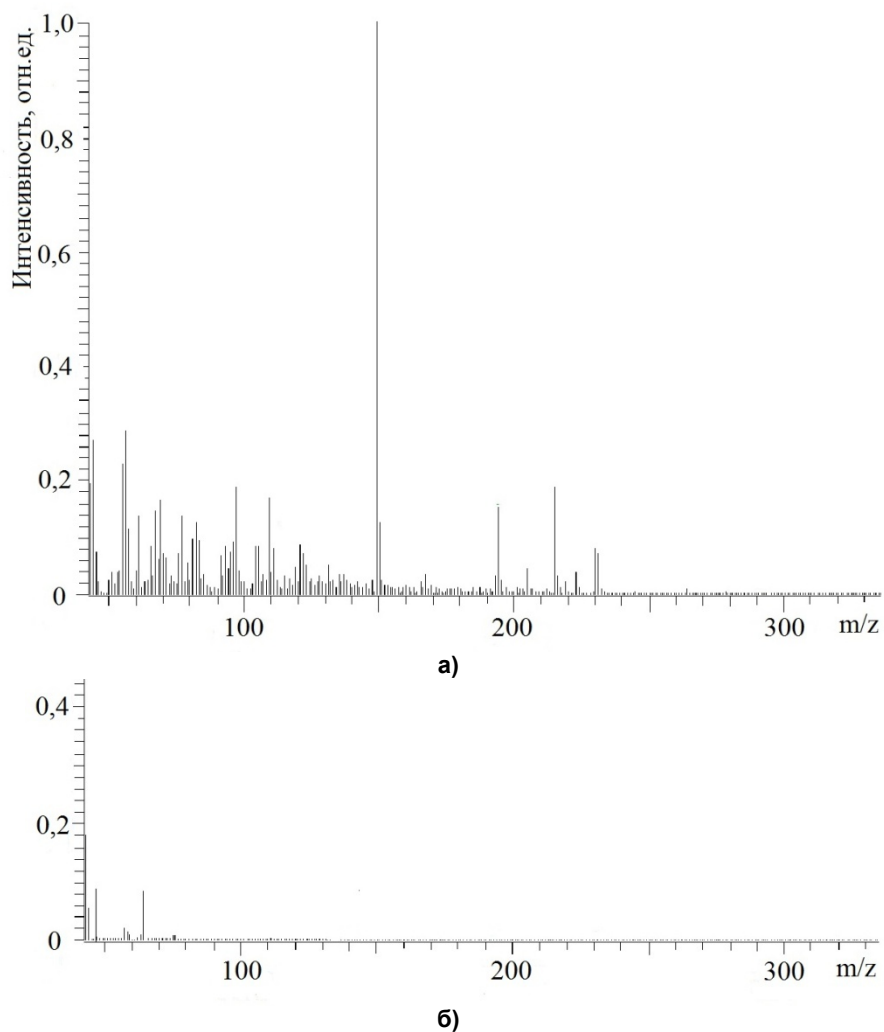


Рис. 4. Масс-спектр противобледенительной жидкости:
а – до очистки; б – после очистки на цеолите

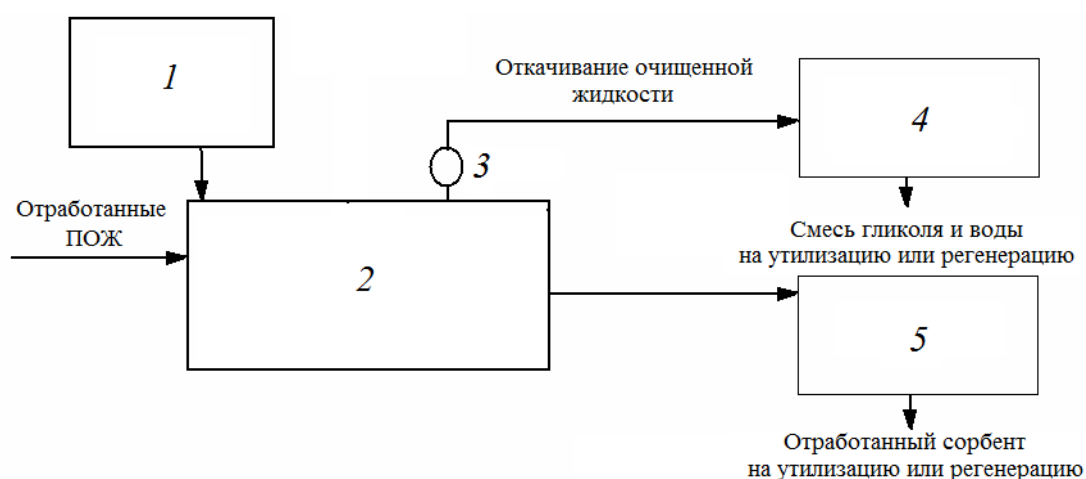


Рис. 5. Структурная технологическая схема утилизации противобледенительных жидкостей с использованием цеолита: 1 – емкость для хранения цеолита; 2 – реактор для перемешивания и отстаивания суспензии ПОЖ; 3 – насос; 4 – емкость для очищенного раствора; 5 – емкость для отработанного сорбента

Неорганическая химия

С целью оценки фитотоксической опасности отходов, образующихся после извлечения присадок из противообледенительной жидкости, был исследован цеолит, насыщенный ПОЖ.

В соответствии с методикой установление класса опасности отхода по фитотоксическому действию осуществляется по параметрам фитотоксичности: средне-эффективному (ER_{50}) и пороговому ($LimR$) разведениям экстракта, вызывающими ингибирование роста корней семян (фитоэффект) на 50 и 20 % в сравнении с контролем [5]. Вычисление параметров проводится с использованием математической модели, описывающей взаимосвязь разведения экстракта отхода с величиной фитоэффекта в виде регрессионного уравнения:

$$\lg R = -mE_T + b,$$

где E_T – фитоэффект, установленный в эксперименте; R – разведение экстракта отхода; m – коэффициент, соответствующий каждому значению фитоэффекта; b – коэффициент регрессии.

В опытах с цеолитом, насыщенным ПОЖ, фитоэффект наблюдался для исходного экстракта и разведений в 5 и 10 раз. Зависимость величины фитоэффекта от разведения экстракта представлена на рис. 6.

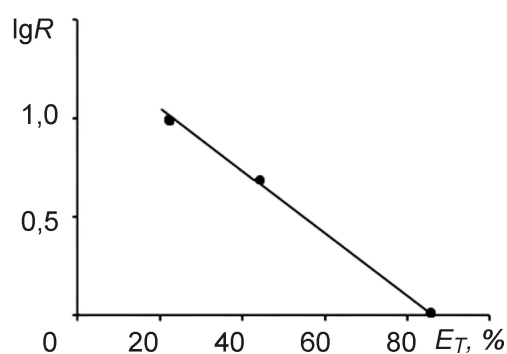


Рис. 6. Зависимость фитоэффекта от разведения экстракта для отработанного цеолита

$$\lg R = -0,02E_T + 1,3.$$

По уравнению регрессии были рассчитаны следующие показатели: среднеэффективное разведение $ER_{50} = 2,34$, что согласно методике соответствует 3 классу опасности (умеренно опасные отходы); минимально действующее разведение $LimR = 9,3$, которое означает, что исходный экстракт, разведенный более чем в 9,3 раза, становится безопасным для высших растений.

Таким образом, по показателям фитотоксичности отработанный сорбент является отходом 3 класса опасности и перед размещением на полигонах требуется его термическая обработка.

Выводы

1. Установлена высокая сорбционная способность цеолита по отношению к широкому спектру органических и неорганических компонентов, входящих в состав противообледенительных жидкостей в качестве присадок и примесей, что позволяет очищать жидкости от загрязнений, не затрагивая в целом основные компоненты.
2. Разработана технологическая схема сорбционной очистки отработанных противообледенительных жидкостей с применением цеолита.
3. Отработанный сорбент является отходом 3 класса опасности и перед размещением на полигонах требуется его термическая обработка.

Литература

1. ГОСТ 28084–89. Жидкости охлаждающие низкотемпературные. Общие технические условия. – М.: Госстандарт, 2007. – 15 с.
2. Пат. 2520436 Российская Федерация, МПК C09K3/18. Противообледенительная жидкость / В.Н. Брыков, Е.А. Матюхин. – № 2013123671/05; заявл. 23.05.2013; опубл. 27.06.2014, Бюл. № 18. – 6 с.
3. Михайлов, А.С. Минеральное сырье. Цеолиты: справочник / А.С. Михайлов, У.Г. Дистанов. – М.: Геоинформмарк, 1999. – 30 с.
4. Утилизация отработанных противообледенительных жидкостей с использованием цеолитов / М.В. Бузаева, А.В. Шарапова, Е.С. Климов, О.В. Наместникова // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2013. – № 4. – С. 10–12.
5. МР 2.1.7.2297–07. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности. Введ. 28.12.2007.

Кочеткова Ксения Владимировна – аспирант кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: kseniya.kochetkova@yandex.ru

Лукьянов Антон Александрович – аспирант кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: anton240786@mail.ru

Фаизов Радик Растямович – аспирант кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: faisow.radik@yandex.ru

Шарапова Анна Владимировна – лаборант управления научных исследований, Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: a.v.sharapova@gmail.com

Евсевичева Юлия Сергеевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: julia6373@mail.ru

Бузаева Мария Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@mail.ru

Давыдова Ольга Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: olga1103@inbox.ru

Климов Евгений Семенович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.ru

Бунаков Никита Андреевич – инженер-исследователь Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы, Ульяновский государственный университет. 432063, г. Ульяновск, Университетская Набережная, 1, корпус 4. E-mail: math08@mail.ru

Козлов Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории материаловедения Научно-исследовательского технологического института им. С.П. Капицы, Ульяновский государственный университет. 432063, г. Ульяновск, Университетская Набережная, 1, корпус 4. E-mail: niih325@bk.ru

Поступила в редакцию 12 января 2016 г.

THE SORPTION PURIFICATION OF CONTAMINATED PRODUCTION FLUIDS WITH APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES

K.V. Kochetkova¹, kseniya.kochetkova@yandex.ru

A.A. Lukyanov¹, anton240786@mail.ru

R.R. Faizov¹, faisow.radik@yandex.ru

A.V. Sharapova¹, a.v.sharapova@gmail.com

Yu.S. Evsevicheva¹, julia6373@mail.ru

M.V. Buzaeva¹, m.buzaeva@mail.ru

O.A. Davydova¹, olga1103@inbox.ru

E.S. Klimov¹, eugen1947@mail.ru

N.A. Bunakov², math08@mail.ru

D.V. Kozlov², niih325@bk.ru

¹ Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation

² Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russian Federation

Studied purification of waste anti-icing fluid by adsorption on zeolites. The optimum parameters of cleaning processes. The possibility of the use of natural zeolites for utilization of deicing fluid to produce aqueous solutions of glycols.

Keywords: anti-icing fluid, cleaning, adsorption, natural zeolites.

References

1. GOST 28084-89. *Zhidkosti ohlazhdayushchie nizkozamerzayushchie. Obshchie tekhnicheskie usloviya*. [State Standard 28084-89 Liquid Cooling Low-freezing. General Specifications]. Moscow, Gosstandart, 2007. 15 p.
2. Brykov V.N., Matyuhin E.A., Dubasov I.A. *Protivoobledenitel'naya zhidkost'* [Deicing Fluid]. Patent RF, no. 25197, 2014.
3. Mihajlov A.S., Distanov U.G. *Mineral'noe syr'e. Ceolity: Spravochnik* [Minerals. Zeolites: handbook]. Moscow, Geoinformmark, 1999. 30 p.
4. Buzaeva M.V., Sharapova A.V., Klimov E.S., Namestnikova O.V. [Utilization of Used Deicing Fluids Using Zeolites] *Pozhary i chrezvychajnye situacii: predotvrashchenie, likvidaciya*, 2013, no. 4, pp. 10–12. (in Russ.)
5. MR 2.1.7.2297–07. *Obosnovanie klassa opasnosti othodov proizvodstva i potrebleniya po fitotoksichnosti*. [Justification Hazard Class of Waste Production and Consumption of Phytotoxicity]. 28.12.2007.

Received 12 January 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Сорбционная очистка загрязненных технологических жидкостей с применением природных цеолитов / К.В. Кочеткова, А.А. Лукьянов, Р.Р. Фаизов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 5–12. DOI: 10.14529/chem160101

FOR CITATION

Kochetkova K.V., Lukyanov A.A., Faizov R.R., Sharapova A.V., Evsevicheva Yu.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Klimov E.S., Bunakov N.A., Kozlov D.V. The Sorption Purification of Contaminated Production Fluids with Application of Natural Zeolites. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 5–12. DOI: 10.14529/chem160101