DOI: 10.15593/2224-9400/2020.2.14

УДК 614.78

Д.В. Крутиков, А.Г. Старостин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

**ПОЛУЧЕНИЕ АНТИГОЛОЛЕДНОГО ПРЕПАРАТА
ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ГРАНУЛИРОВАНИЯ**

Большинство промышленных предприятий сталкивается с проблемой утилизации сточных вод, которая может привести к экологическим катастрофам. Это связано с тем, что в этих стоках присутствуют различные химические составляющие, оказывающие негативное влияние на производство в целом. Таким образом, наиболее целесообразно перерабатывать солевые стоки в продукты, которые возможно использовать в других отраслях.

Переработка солевых стоков, содержащих хлорид натрия, может позволить в дальнейшем использовать его в качестве одного из компонентов для получения противогололедных препаратов (ППП). На сегодняшний день противогололедные препараты пользуются большим спросом в зимний период, а действие всех ППП направлено на снижение обледенения различных видов. На российском рынке представлен большой выбор противогололедных препаратов, отличающихся по составу и эффективности.

Для оценки наиболее эффективного современного противогололедного препарата был проведен сравнительный анализ научно-патентной и технической литературы. В результате анализа были рассмотрены типы ППП, их состав и расход при использовании, преимущества и недостатки по сравнению с различными ППП, а также выбран наиболее эффективный и экологичный тип препарата. Выявлено, что наиболее эффективным и экологичным ППП является препарат марки «Бионорд и Экосол», в основе которых лежит применение смеси хлорида натрия и хлорида кальция.

С целью выявления параметров, оказывающих влияние на качество ППП проведено исследование процесса гранулирования ППП. Изучены параметры, влияющие на качество получаемых гранул, к которым относятся: тип и расход связующего, температура процесса. Проведен анализ полученных данных и выявлен наиболее эффективный способ гранулирования.

Ключевые слова: *противогололедный препарат, обледенение, утилизация сточных вод, хлорид натрия, хлорид кальция, грануляция.*

D.V. Krutikov, A.G. Starostin

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

PRODUCTION OF ANTI-ICE DRUG FROM WASTE WATER BY GRANULATION METHOD

Most industrial enterprises face the problem of waste water disposal, which can lead to environmental disasters. This is due to the fact that in these effluents there are various chemical components that have a negative effect on production as a whole. Thus, it is most advisable to process salt effluents into products that can be used in other industries.

The processing of saline effluents containing sodium chloride may allow its further use as one of the components for obtaining anti-icing preparations (AIP). To date, anti-icing preparations are in great demand in the winter, and the action of all AIPs is aimed at reducing icing of various types. The Russian market has a huge selection of anti-icing preparations that differ in composition and effectiveness.

To assess the most effective modern anti-icing drug, a comparative analysis was carried out on the basis of scientific, patent and technical literature. Advantages and disadvantages in comparison with various options for AIP, and the most effective and environmentally friendly type of application has been selected. It was highlighted that the «Bionord» and «Ecosol» brands, which use mixtures of sodium chloride and calcium chloride, are the most effective and ecological.

In order to identify parameters that affect the quality of the AIP, a study of the process of granulation of AIP is carried out. The parameters affecting the quality of the obtained granules were studied, which include: type and consumption of the binder, process temperature. The analysis of the obtained data is carried out and the most effective granulation method is revealed.

Keywords: *anti-icing preparation, icing, waste water disposal, sodium chloride, calcium chloride, granulation.*

В настоящее время наиболее эффективным способом избавиться от обледенения различного вида является использование противогололедного препарата (ПГП). С его применением значительно снижается травматизм пешеходов и количество дорожно-транспортных происшествий (ДТП), а именно обеспечивается безопасность. Для того чтобы достичь наилучших результатов, необходимо использовать именно тот препарат, который проявляет наибольшую активность в существующих погодных условиях [1].

Проведем анализ существующих типов ПГП с целью выявления наиболее эффективного и экологичного препарата. В табл. 1 представлены основные типы ПГП с их характеристиками.

Таблица 1

Основные типы ППП и их характеристики

№ п/п	ППП	Состав	Расход, г/м ² при толщине наката 1 мм	Преимущества	Недостатки
1	IceMelt	Хлорид кальция и хлорид натрия	50	Эффективно разрушает лед и снежный накат	Раздражающее действие на слизистые верхних дыхательных путей и глаз, сушит кожу
2	Хлористый кальций	Безводный хлорид кальция	50–100	Высокая гигроскопичность и хорошая растворимость в воде, применяется и при температуре до –32 °С. Безопасен для экологии	Короткий срок действия – 3 ч. Дороговизна. Снижает коэффициент сцепления шин с дорогой на 30 %. Притягивает влагу (сырые дороги). Небезопасен для животных (ожоги)
3	БиоМаг	Бишофит (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	90–140	Высокая скорость растворения льда и снега. Применяется до –30 °С	Из-за влажности высокий расход, затраты на транспортировку и хранение
4	Техническая соль (соль дорожная)	Хлорид натрия (галит)	70–120	Дешевизна.	Оказывает раздражающее действие на кожу, агрессивен к металлу и резине, а также неблагоприятен к экологии. Разводы на одежде и обуви
5	Песчано-соляная смесь (ПСС)	30 % галит и 70 % речной песок	450	Дешевый. Идеально сбалансированное соотношение	Высокий расход, при использовании образуется грязь, песчаная пыль
6	Гранитная крошка	Гранитный и мраморный щебни, фр.2–5 мм	50–100	Экологически чистый продукт	Не обладает плавящей способностью (только противоскользющее средство)
7	Антилед DMS Safe Way (DMS-SW)	Хлорид кальция с ингибиторами коррозии	50	Сильнодействующий, быстродействующий. Продолжительного действия	Дорогой. Значительный коррозионный эффект. При использовании необходимо использовать респиратор и перчатки
8	IceHit	Хлориды натрия, кальция, магния с антикоррозионными добавками	40–70	Нейтрален к металлу и резине благодаря действию антикоррозионных добавок	Раздражающее воздействие на слизистые

Окончание табл. 1

№ п/п	ППП	Состав	Расход, г/м ² при толщине наката 1 мм	Преимущества	Недостатки
9	Бионорд и Экосол	Смесь в «единой грануле» хлорида кальция и хлорида натрия и добавок	30	Высокая плавящая способность, плавят лед даже в мороз от –30 °С и выше. Снижено негативное влияние на металлы и почву	Раздражающее действие на слизистые верхних дыхательных путей и глаз, сушит кожу
10	Кама-М	Хлорид калия, кальция и магния	1–10	Благоприятное воздействие на растения, нейтрален к металлу и резине	Применяется до –25 °С

На основании анализа научной и патентной литературы [2–11] можно сделать вывод, что наиболее эффективным и экологичным является ППП «Бионорд и Экосол», представляющий собой гранулы из смеси хлорида кальция и натрия. Данный препарат обладает высокой статической прочностью, гигроскопичностью и слабым запылением, а также при попадании на ледяную и снежную поверхность разрушает ее и может достаточно долго препятствовать образованию наледи [12].

Для того чтобы оценить влияние параметров грануляции (тип и расход связующего, температура процесса) на качество получаемых гранул, провели исследование процесса грануляции ППП.

Грануляцию проводили методом окатывания. Одним из самых распространенных грануляторов этим методом является гранулятор барабанного типа. Использовали гранулятор с следующими размерами: длина – 310 мм, внутренний диаметр – 50 мм. Угол наклона барабана равен 3°, а скорость вращения барабанного гранулятора составляла 40 об/мин.

В качестве объекта исследования использовали смесь из хлорида натрия и кальция. Хлорид натрия предварительно получили при переработке солевого стока, содержащего сульфат натрия и нитрат натрия, методом ступенчатой конверсии с хлоридом калия. А хлорид кальция (порошковый) был взят с АО «ГалоПолимер». Ниже приведена методика экспериментов по гранулированию [13].

Перед началом проведения эксперимента барабан-гранулятор предварительно нагревали до необходимой температуры опыта (25 или

50 °С). Нагрев осуществляли путем подачи воды из термостата в рубашку гранулятора. Смесь из NaCl (39,77 %) и CaCl₂ (60,23 %) в количестве 10 г смешивали с расчетным количеством связующего вещества. Полученную смесь тщательно перемешивали до получения однородной пастообразной массы, а затем продавливали через перфорированные отверстия с заданным размером ячейки 2,0 мм и давлением формования 0,5 кгс/см² и загружали в гранулятор. Гранулирование смеси в барабане осуществляли в течение 180 с, после чего открывали крышку гранулятора и при его вращении выгружали гранулы на поддон. Полученные гранулы сушили при температуре 25 °С (так как при сушке в сушильном шкафу набирается влага и снижается прочность). Затем определяли гранулометрический состав с помощью ситового анализа [14] и измеряли статическую прочность гранул на приборе ИПГ-1М [15].

Одним из основных параметров, влияющих на характеристики получаемого гранулята, является расход и вид связующего. В качестве связующего использовали воду и органическое вещество.

Результаты исследований влияния расхода и вида связующего приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние расхода и вида связующего на характеристики получаемого гранулята

Расход связующего, %	Гранулометрический состав, %				Выход гранул товарной фракции, %	Прочность гранул, кгс/гранула	Средний размер гранул, мм
	+5,0	-5,0+2,5	-2,5+1,0	-1,0			
<i>Вода</i>							
5	12,38	17,58	48,03	22,01	65,61	1,04	1,92
6	35,32	2,40	58,63	3,64	61,03	0,96	1,77
<i>Органическое вещество 1</i>							
2	5,50	27,41	27,89	39,20	55,30	0,78	1,43
2,5	10,67	15,67	56,67	16,99	72,34	0,82	1,65
<i>Органическое вещество 2</i>							
5	2,17	5,37	61,89	30,57	67,26	0,74	1,45
14	0	41,27	49,88	8,85	91,15	0,95	1,54

На основании данных табл. 2 можно сделать вывод, что наилучшим связующим является органическое вещество 2, так как при его расходе в 14 % к массе исходной смеси получили наибольший выход

гранул товарной фракции 91,15 % с средней прочностью гранул 0,95 кгс/гранула.

Также важным параметром, оказывающим большое влияние на процесс гранулирования, является температура, так как на прочность гранул и их пористость влияет влажность материала, поступающего на грануляцию. Эксперименты по грануляции исходной смеси из хлорида кальция и натрия проводили при 25 и 50 °С. В качестве связующего использовали воду и органическое вещество.

Результаты исследований по влиянию температуры на характеристики гранулята приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние температуры на характеристики
получаемого гранулята

Температура, °С	Гранулометрический состав, %				Выход гранул товарной фракции, %	Прочность гранул, кгс/гранула	Средний размер гранул, мм
	+5,0	-5,0+2,5	-2,5+1,0	-1,0			
<i>Вода</i>							
25	12,38	17,58	48,03	22,01	65,61	1,04	1,92
50	0	15,18	66,39	18,43	81,57	0	1,64
<i>Органическое вещество</i>							
25	2,17	5,37	61,89	30,57	67,26	0,74	1,45
50	3,83	5,66	38,11	52,40	43,77	0,54	1,26

Анализируя данные, представленные в табл. 3, можно сказать, что с увеличением температуры прочность гранул снижается. Это связано с тем, что при изменении температуры хлорид кальция впитывает влагу, образуя кристаллогидрат. Следовательно, у гранулята повышается влажность и теряется прочность или вовсе отсутствует. Поэтому процесс окатывания рекомендуется проводить при температуре 25 °С.

Таким образом, проведенный анализ научной и патентной литературы показал, что наиболее эффективным и экологичным ППП является «Бионорд и Экосол». Это объясняется небольшим расходом препарата, его эффективностью по отношению к наледи и экологичностью.

Исследование процесса гранулирования методом окатывания показало, что наилучшим связующим является органическое вещество 2 с расходом 14 % к массе исходной смеси. Оптимальной температурой для данного процесса является 25 °С.

Список литературы

1. Борьба с зимней скользкостью на автомобильных дорогах / Г.В. Бялбужеский, М.М. Дербенева, В.И. Мазепова, Л.М. Рудаков. – М.: Транспорт, 1975. – 47 с.
2. Королев В.А., Соколов В.Н., Самарин Е.Н. Оценка эколого-геологических последствий применения противогололедных реагентов в г. Москве // Инженерная геология. – 2009. – № 3. – С. 34–43.
3. Азовцева Н.А. Влияние солевых антифризов на экологическое состояние городских почв: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.27. – М., 2004. – 122 с.
4. Методические подходы к обоснованию гигиенических требований к применению противогололедных материалов / И.А. Крятов, Н.И. Тонкопий, М.А. Водянова, Н.В. Русаков, Л.Г. Донерьян, И.С. Евсеева, Д.И. Ушаков, И.С. Матвеева, О.В. Воробьева, Н.Н. Цапкова // Гигиена и санитария. – 2014. – № 6. – С. 52–54.
5. Воронцова А.В., Нестеров Е.М. Геохимия снегового покрова в условиях городской среды // Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. – 2012. – № 147. – С. 125–132.
6. Широва С.А., Васина С.М. Исследование физико-химических основ процесса нейтрализации отработанного травильного раствора мраморной пылью // Всерос. журнал научных публикаций. Химические науки. – 2014. – № 1. – С. 2–4.
7. Преимущества применения новой антигололедной композиции над традиционной пескосоляной смесью на объектах дорожного хозяйства / В.Ф. Желтобрюхов, Ю.Н. Ильинкова, Н.В. Колодницкая, В.М. Осипов // Инженерный вестник Дона. – 2013. – Т. 26, № 3 (26). – С. 121–127.
8. СТО 001-80119761–2010. Инструкция по использованию противогололедных материалов «Бионорд» / Урал. завод противогололед. материалов. – Пермь, 2014. – 6 с. – URL: <http://www.uzpm.ru/upload/iblock/07d/07ded26b0317007ffb08a34df3bbbcc.pdf>.
9. Аржанухина С.П. Отраслевые особенности применения хлорида кальция // Строительные материалы. – 2010. – № 10. – С. 60–61.
10. Чудакова С.Б. Токсиколого-гигиеническая оценка степени опасности антигололедных реагентов: дис. ... канд. мед. наук. – М., 2006. – 191 с.
11. Кудрявцев А.В. Гидрофобизированное дорожное покрытие для борьбы с гололедом // Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: сб. материалов междунар. науч.-техн. конф. / УГЛТУ. – Екатеринбург, 2005. – С. 57.
12. Ильинкова Ю.Н. Разработка антигололедной композиции на основе природных материалов // Экология России и сопредельных территорий: материалы XVIII междунар. эколог. студ. конф. / Новосиб. нац. исслед. гос. ун-т. – Новосибирск, 2013. – С. 111.

13. Соколовский А.А. Краткий справочник по минеральным удобрениям. – М.: Химия, 1980. – 376 с.

14. ГОСТ 21560.1–82. Удобрения минеральные. Метод определения гранулометрического состава. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 3 с.

15. ГОСТ 21560.2–82. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 4 с.

References

1. Bialobzheskii G.V., Derbeneva M.M., Mazepova V.I., Rudakov L.M. Bor'ba s zimnei skol'zkost'iu na avtomobil'nykh dorogakh [Winter slippery on roads]. Moscow, Transport, 1975, 47 p.

2. Korolev V.A., Sokolov V.N., Samarin E.N. Otsenka ekologo-geologicheskikh posledstviy primeneniia protivogolodnykh reagentov v gorode Moskve [Assessment of the environmental and geological consequences of the use of deicing reagents in Moscow]. *Inzhenernaia geologiya*. 2009, no. 3, pp. 34-43.

3. Azovtseva N.A. Vliianie solevykh antifrizov na ekologicheskoe sostoianie gorodskikh pochv [The influence of salt antifreezes on the ecological state of urban soils]. Ph. D. thesis. Moscow, 2004, 122p.

4. Kriatov I.A., Tonkopii N.I., Vodianova M.A., Rusakov N.V., Doner'ian L.G., Evseeva I.S., Ushakov D.I., Matveeva I.S., Vorob'eva O.V., Tsapkova N.N. Metodicheskie podkhody k obosnovaniyu gigienicheskikh trebovaniy k primeneniyu protivogolodnykh materialov [Methodological approaches to the substantiation of hygienic requirements for the use of deicing materials]. *Gigiena i sanitariia*, 2014, no 6, pp. 52-54.

5. Vorontsova A.V., Nesterov E.M. Geokhimiia snegovogo pokrova v usloviakh gorodskoi sredy [Geochemistry of snow cover in urban environments]. *Izvestiia Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta imeni A.I. Gertsena*. 2012. no. 147. pp.125-132.

6. Shirova S.A., Vasina S.M. Issledovanie fiziko-khimicheskikh osnov protsessa neutralizatsii otrabotannogo travil'nogo rastvora mramornoj pyl'iu [Investigation of the physicochemical principles of the neutralization of spent pickling solution with marble dust]. *Vserossiiskii Zhurnal nauchnykh publikatsii. Khimicheskie nauki*, 2014, no. 1, pp.2-4.

7. Zheltobriukhov V.F., Il'inkova Iu.N., Kolodnitskaia N.V., Osipov V.M. Preimushchestva primeneniia novoi antigolodnoi kompozitsii nad traditsionnoi peskosolianoj smes'iu na ob'ektakh dorozhnogo khoziaistva [The advantages of using the new anti-icing composition over the traditional sand-salt mixture at the road facilities]. *Inzhenernyi vestnik Dona*, 2013 vol. 26, no. 3 (26), pp. 121-127.

8. Instruktssiia po ispol'zovaniyu protivogolodnykh materialov «Bionord» (STO 001- 80119761-2010). Ural'skii zavod protivogolodnykh materialov. Perm', 2014, 6 p, available at: <http://www.uzpm.ru/upload/iblock/07d/07ded26b0317007ffbf08a34df3bbbcc.pdf> (accessed 7 May 2020).

9. Arzhanukhina S.P. Otrasleyve osobennosti primeneniia khlorida kal'tsiia [Industry Features of Calcium Chloride]. *Stroitel'nye materialy*. – 2010.-no 10. pp.60 – 61.

10. Chudakova S.B. Toksikologo-gigienicheskaia otsenka stepeni opasnosti antigolelednykh reagentov [Toxicological and hygienic assessment of the degree of danger of anti-icing reagents]. Ph. D. thesis. Moscow, 2006. 191 p.

11. Kudriavtsev A.V. Gidrofobizatsiia dorozhnogo pokrytiia dlia bor'by s gololedom [Hydrophobization of the pavement to combat icing]. *Sbornik materialov mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii*, 2005, 57p.

12. Il'inkova Iu.N. Razrabotka antigolelednoi kompozitsii na osnove prirodnykh materialov [Development of a deicing composition based on natural materials]. *Ekologiya Rossii i sopredel'nykh territorii. Materialy XVIII mezhdunarodnoi ekologicheskoi studencheskoi konferentsii / Novosibirskii natsional'nyi issledovatel'skii gosudarstvennyi universitet*. Novosibirsk, 2013. 111p.

13. Sokolovskii, A.A. Kratkii spravochnik po mineral'nym udobreniyam [Mineral Fertilizer Quick Reference]. Moscow, Khimiya, 1980, 376 p.

14. GOST 21560.1-82. Udobreniia mineral'nye. Metod opredeleniia granulometricheskogo sostava [Mineral fertilizer. Method for determination of particle size distribution]. Moscow, Gosstandart Rossii: Izd-vo standartov, 1983, IV. 3 p.

15. GOST 21560.2-82. Udobreniia mineral'nye. Metod opredeleniia staticheskoi prochnosti granul [Mineral fertilizer. Method for determining the static strength of granules]. – Moscow, Gosstandart Rossii: Izd-vo standartov, 1983, IV. 4 p.

Получено 01.05.2020

Об авторах

Крутиков Дмитрий Вадимович (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 9, e-mail: dmitriykrutikov96@gmail.com).

Старостин Андрей Георгиевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 9, e-mail: starostin26@yandex.ru).

About the authors

Dmitriy V. Krutikov (Perm, Russian Federation) – Undergraduate Student of the Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (9, Professor Pozdeev str., Perm, 614013, e-mail: dmitriykrutikov96@gmail.com).

Andrey G. Starostin (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry technology, Perm National Research Polytechnic University (9, Professor Pozdeev str., Perm, 614013, e-mail: starostin26@yandex.ru).