

А.В. Дубина, асс.; В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук  
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

## СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА

На деревообрабатывающих предприятиях Республики Беларусь при производстве ДСтП, МДФ и фанеры образуются сточные воды, содержащие остатки КФС и клеев на их основе, включая формальдегид. Указанные производства отличаются в части способов нанесения (введения) связующего на древесный материал, используемым оборудованием, периодичностью и способом промывки оборудования, что сказывается на объеме и составе сточных вод. С целью получения информации для более полной характеристики объекта исследования было проведено обследование ряда предприятий с определением условий образования и состава сточных вод. Такие работы проведены на следующих предприятиях: ОАО «Фандок», ОАО «Мостовдрев», ОАО «Пинскдрев», ОАО «Витебскдрев», ОАО «Борисовдрев».

На большинстве предприятий Республики Беларусь в качестве смолы для приготовления клеев используется смола марки КФ-МТ-15 или ее аналоги и модификации.

Промывка оборудования производится периодически: в конце смены или 5 рабочих дней, в зависимости от работы предприятия. Промывка емкостей для хранения КФС и трубопроводов производится перед поступлением новой партии смолы. Промывка осуществляется горячей водопроводной водой (температура 65-75 °С).

На всех предприятиях промывные сточные воды, содержащие олигомерные продукты, как правило, не очищаются, а по трубопроводам отводятся в накопительные емкости. В процессе хранения сточных вод образуется осадок затвердевших клеев, который классифицируется как отход мочевино-формальдегидных смол (код по классификатору отходов 5590205), отвердевшие карбамидоформальдегидные клеи (код – 5590601). Осадок вывозится для захоронения на полигон, а надосадочная жидкость направляется в накопитель жидких отходов либо, после разбавления, сбрасывается в канализацию. На деревообрабатывающих предприятиях существует проблема образования отложений затвердевших КФС на стенках трубопроводов, насосов, емкостей, что требует их чистки или замены.

Сточные воды, образующиеся после промывки технологического оборудования используемого для приготовления клеевых составов из карбамидоформальдегидной смолы и отобранные на различных деревообрабатывающих предприятиях Беларуси, характеризуются следующим составом: концентрацией формальдегида – 1-5 г/дм<sup>3</sup>, химическим потреблением кислорода (ХПК) жидкой фазы – 15000-90000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, сухим остатком – 20-100 г/дм<sup>3</sup>.

Несмотря на малые объемы, очистка сточных вызывает ряд определенных трудностей, связанных с нестабильным составом, отложением продуктов конденсации КФС на стенках емкостей и трубопроводов, изменением концентрации формальдегида в широких пределах.

Так как олигомеры КФС гидролитически неустойчивы, то основным процессом, который оказывает влияние на состав сточных вод, является гидролиз компонентов КФС. В результате этого процесса остаточные метилольные группы и эфирные мостики переходят в метиленовые и метиленэфирные связи с образованием свободного формальдегида и воды. Гидролитическое расщепление низкомолекулярных фракций происходит путем гидролиза метиленовых или метиленэфирных связей. Из концевых метилольных групп образуется формальдегид. Стимулируют эти процессы разбавление смолы водой, повышение температуры и снижение рН [1].

Сточные воды, которые содержат остатки КФС, образуются в количестве до 26 м<sup>3</sup> на 1000 м<sup>3</sup> производимой продукции при промывке технологического оборудования и емкостей, используемых для производства, приготовления и применения клеевых составов.

Так как не удастся избежать образования формальдегидсодержащих сточных вод, проблема их очистки от формальдегида и остатков смолы является актуальной для пред-

приятый деревообрабатывающей отрасли и требует принятия новых эффективных технологических решений, направленных на сокращение объема этих вод до минимума или максимально эффективную их очистку и, по возможности, с последующим возвратом очищенной воды в водооборотный цикл предприятия.

Известно использование для обезвреживания аналогичных или близких по составу сточных вод окислительных (парофазное и жидкофазное, электрохимическое, биохимическое, фотохимическое окисление), физико-химических (адсорбция, флотация, коагуляция и др.) способов очистки. Однако на практике эти методы находят ограниченное применение, что связано со значительными затратами, недостаточной эффективностью очистки.

**Целью работы** является разработка технологии обеспечивающей удаление отвержденных компонентов КФС в виде, пригодном для дальнейшего использования, и снижение концентрации формальдегида до значений, при которых возможно использование или отведение очищенных вод.

**Методы контроля и материалы.** Концентрацию формальдегида определяли сульфитным методом с использованием БАТ-15], значение рН растворов определяли на рН-метре рН-150, сухой остаток определяли гравиметрическим методом, ХПК – бихроматной окисляемостью.

**Материалы.** В исследованиях использовались сточные воды, которые характеризуются содержанием формальдегида – 1 г/дм<sup>3</sup>, химическим потреблением кислорода (ХПК) жидкой фазы – 20000 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, содержанием компонентов КФС – 60 г/дм<sup>3</sup>, значение рН = 5. В качестве связующего используется смола КФ-МТ-15, отвердитель – хлорид аммония.

**Результаты.** Предварительно было изучено изменение состава сточных вод во время хранения их на предприятии, а так же влияние различных факторов на состав сточных вод.

За время хранения сточных вод происходило значительное изменение концентрации формальдегида и значения ХПК. При общей тенденции снижения ХПК жидкой фазы за счет образования и осаждения дисперсной фазы от времени выдержки, зависимость носит экстремальный характер, с резким увеличением содержания формальдегида в первые 3-5 дней.

Учитывая то, что на состав сточных вод оказывают влияние процессы гидролиза, одной из задач исследования являлось определение условий, при которых обеспечивается конденсация КФС в виде мелкодисперсного материала, предотвращение последующей конденсации и достижение минимально возможной концентрации формальдегида.

Для стабилизации сточных вод нужно провести реакцию поликонденсации растворенных КФС. Реакцию поликонденсации можно осуществить увеличением температуры или понижением рН раствора.

При кратковременном нагреве сточных вод выпадает в осадок до 72 % растворенных олигомеров КФС и концентрация формальдегида снижается на 64 %. При этом возможна эмиссия формальдегида в атмосферу.

Влияние значения рН среды на состав отобранных проб сточных вод определяли в интервале от 1 до 9, с интервалом 1 ед. рН. При рН < 4 преобладает реакция, приводящая к возникновению метиленовых связей, а при 4 < рН < 7 образуются как метиленовые, так и диметиленэфирные связи.

Формальдегид, как упоминалось выше, участвует в процессе поликонденсации и отверждения, образуя межмолекулярные связи, о чем свидетельствует значительное уменьшение концентрации формальдегида со снижением рН.

В кислой среде, при наличии в воде формальдегида и растворенных олигомеров параллельно происходят:

- процессы сшивки и циклизации КФС, приводящие к снижению ее растворимости в воде;
- процессы поликонденсации с участием остаточных аминогрупп с формальдегидом.

В щелочной среде наблюдается стабилизация состава сточных вод: в объеме сточных вод не образуется дисперсная фаза, концентрация формальдегида изменяется незначительно.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что максимальное количество осадка в % от массы сухих веществ в сточных водах (95 % от начальной массы) обра-

зуются из подкисленных сточных вод при значениях  $pH < 1,5-2,0$ . При сравнении количества полученного осадка при  $pH = 2$  и  $pH = 1$  установлено, что при снижении  $pH$  на 1 ед. степень осаждения увеличивается только на 0,9 %. В процессе отверждения смолы происходит уменьшение концентрации формальдегида. При  $pH = 1$  снижение концентрации формальдегида составило 77,4 %.

При проведении исследований было установлено, что после отделения жидкости от осадка, в фильтрате, через некоторый промежуток времени, в объеме фильтрата начинается процесс отверждения смолы. Время, через которое начинался процесс отверждения смолы зависел от  $pH$  среды и концентрации компонентов КФС. В образцах сточных вод, которые подкисляли до  $pH 1-2$ , процесс отверждения растворенных олигомеров начинался через несколько минут после отделения осадка,

Полученные в ходе предварительных испытаний данные, использовались для создания способа очистки сточных вод, образующихся в процессе получения и использования карбамидо-формальдегидных смол на деревообрабатывающих предприятиях.

Предложенный способ предполагает 2 этапа обработки сточных вод.

На первом этапе из сточных вод удаляется большая часть растворенных олигомеров. Для этого сточные воды подкисляют до  $pH = 2$  и проводят 3-х ступенчатое отверждение растворенных олигомеров, при этом в процессе отверждения снижается концентрация формальдегида. Каждая ступень предусматривает отделение образующегося осадка на вакуум-фильтре. Надосадочную жидкость после стабилизации сточных вод нейтрализовали раствором  $Ca(OH)_2$ .

В результате очистки сточных вод на первом этапе достигается снижение концентрации КФС на 95-99,1 %, а концентрация формальдегида в растворе снижается на 90-97 %, в зависимости от концентрации растворенных олигомеров.

Осадок сточных вод представляет творогоподобную гигроскопическую массу белого цвета, которая по химическому составу представляет полимерную фракцию смолы с массовой долей влаги от 20 до 40 % и максимальным размером конгломератов от 15 до 20 мм. Осадок содержит достаточно большое количество азота в виде аминных групп, входящих в состав полимерных молекул смолы.

Второй этап предполагают доочистку сточных вод после первой стадии. Для доочистки использовались физико-химические, сорбционные и химические методы. Наилучшие результаты по доочистке сточных вод от формальдегида были достигнуты при использовании фотокаталитического и сорбционного способа.

Окончательный выбор способа доочистки зависит от требований заказчика к качеству очищенной сточной воды и вариантами последующего их использования или сброса.

Общая эффективность способа очистки сточных вод производства и применения карбамидоформальдегидных смол составляет по значению ХПК – 96-99 %, по содержанию формальдегида – 99,0-99,9 %.

#### *Список использованных источников*

1 Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 224 с.

2 Абсорбенты: теория и практика их применения для очистки сточных вод / Под ред. Авакова А.П. - М.: Химия, 1983. - 114 с.

3 Анализ существующих методов очистки сточных вод от формальдегида / Плоскина А.В, Чудинова С.М. // Тез. докл. 27 науч. - тех. конфер. Пермского политех. инс-та по результатам н-и работ, выполненных в 1988-1990 гг. [Ч. 2] - Пермь, 1991. - с. 201.

4 Патент РФ 2060953, МКИ С 02 F 1/28. Способ очистки сточных вод, содержащих формальдегидные смолы/ Бельчинская Л.И., Послухаев Н.И. - Заявл. 23.12.93., Оpub. 27.05.96., Бюл. №15.

5 Таранцева К. Р., Марынова М. А., Андреев С.Ю. – Технология обезвреживания формальдегидосодержащих промышленных стоков // Известия ПГПУ им. В. Г. Белинского. 2011. № 26. С. 671–676.

6 Савинов, Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е.Н. Савинов // Соровский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6 № 11 – С. 52–56.