

УДК 661:882

**А. В. Дубина, В. Н. Марцунь**  
Белорусский государственный технологический университет  
**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД  
ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА**

В статье представлены результаты исследований очистки сточных вод деревообрабатывающих предприятий, образующихся при производстве и применении клеевых составов на основе карбамидоформальдегидных смол. Предложен способ очистки сточных вод от таких загрязняющих веществ, как растворенные компоненты карбамидоформальдегидных смол и свободного формальдегида. Описан способ предварительной стабилизации состава сточных вод для последующей очистки, которая достигается осаждением продуктов конденсации карбамида и формальдегида. Стабилизированные сточные воды в дальнейшем подвергались обработке УФ-излучением. Исследовались сточные воды, которые отбирались на предприятиях деревообрабатывающей отрасли Республики Беларусь и имеют следующий состав: содержание формальдегида – 1,0–5,0 г/дм<sup>3</sup>, химическое потребление кислорода (ХПК) жидкой фазы – 15,0–60,0 г О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, содержание компонентов карбамидо-формальдегидных смол (КФС) – 50,0–80,0 г/дм<sup>3</sup>.

Исследованы различные варианты обработки стабилизированных сточных вод УФ-излучением. Установлено, что УФ-обработка сточных вод, содержащих формальдегид, в присутствии порошка композиционного материала, содержащего TiO<sub>2</sub>, при дозе облучения 10,8 Дж/см<sup>2</sup> и значении pH, равном 11, снижает содержание формальдегида на 97% в диапазоне концентраций формальдегида от 10 до 150 мг/дм<sup>3</sup>.

Предложена принципиальная схема очистки сточных вод, содержащих компоненты КФС.

**Ключевые слова:** сточные воды, формальдегид, очистка сточных вод, очистка от формальдегида, УФ-обработка, катализатор.

**A. V. Dubina, V. N. Martsul'**  
Belarusian State Technological University  
**PHOTOCATALYTIC WASTEWATER TREATMENT  
FROM FORMALDEHYDE**

The article presents the results of studies of treatment of wastewater at woodworking companies which is formed during manufacture and application of adhesives based on urea-formaldehyde resins. There presented a method of wastewater purification from pollutants such as dissolved components of urea-formaldehyde resins and free formaldehyde. This paper describes a method of pre-stabilization of wastewater for further treatment, which is achieved by precipitation of the condensation products of urea and formaldehyde. Stabilised wastewater is further subjected to processing by UV-radiation. Investigations were carried out with the wastewater, which were selected at the wood-processing enterprises of Belarus and wastewater has the following composition: formaldehyde content – 1.0–5.0 g/dm<sup>3</sup>, chemical oxygen demand (COD) of the liquid phase – 15.0–60.0 g O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> of components UFR – 50.0–80.0 g/dm<sup>3</sup>.

Various treatment options of stabilized wastewater by UV-radiation are investigated. It was established that UV-treatment of wastewater containing formaldehyde in the presence of powder composite material comprising TiO<sub>2</sub>, at a dose of irradiation of 10.8 J/cm<sup>2</sup> and and pH value being equal to 11 to reduced the formaldehyde content to 97% formaldehyde at concentrations ranging from 10 to 150 mg/dm<sup>3</sup>.

Schematic diagram of wastewater treatment containing components UFR are proposed.

**Key words:** wastewater, formaldehyde, wastewater treatment, UV-treatment, catalyst.

**Введение.** На предприятиях деревообрабатывающего комплекса Беларуси большинство клеевых составов, которые используются в производстве фанеры ДСП, МДФ, мебельных щитов и др., получают из карбамидо-формальдегидных смол (КФС). КФС составляют около 80% всех производимых аминосмол [1]. Для предприятий, производящих и использующих КФС, важной проблемой является очистка сточных вод, которые

содержат продукты конденсации карбамида и формальдегида и свободный формальдегид.

**Основная часть.** Сточные воды, образующиеся при промывке технологического оборудования и емкостей, используемых для приготовления и дозирования клеевых составов из карбамидо-формальдегидной смолы, характеризуются содержанием формальдегида – 0,5–8,0 г/дм<sup>3</sup>, химическим потреблением кислорода (ХПК)

жидкой фазы – 8,0–20,0 г  $O_2/дм^3$  [2, 3]. Исследуемые сточные воды, отобранные на предприятиях деревообработки Республики Беларусь, характеризуются содержанием формальдегида – 1,0–5,0 г/дм<sup>3</sup>, химическим потреблением кислорода (ХПК) жидкой фазы – 15,0–60,0 г  $O_2/дм^3$ , содержанием компонентов КФС – 50,0–80,0 г/дм<sup>3</sup>. Они представляют собой полупрозрачную жидкость без посторонних взвешенных включений. В состав сточных вод входит неотвержденная фракция смолы в водорастворимой форме и свободный формальдегид. Они обладают специфическим запахом формальдегида, цвет их изменяется от светлого до темно-серого, значение рН обычно находится в диапазоне от 5 до 7.

Несмотря на незначительные объемы сточных вод, их очистка вызывает ряд трудностей, связанных с нестабильным составом, отложением продуктов конденсации КФС на стенках емкостей и трубопроводов, изменением концентрации формальдегида в широких пределах в течение непродолжительного времени.

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 связи превращаются в метиленовые и метиленэфирные связи с образованием свободного формальдегида и воды [4].

Поскольку организация повторного использования этих вод без предварительной обработки невозможна, то актуальным является поиск технологических решений, обеспечивающих их возврат 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 [3, 5, 6, 7, 8].

Однако на практике эти методы находят ограниченное применение, что связано со значительными затратами, недостаточной эффективностью очистки. Чаще всего сточные воды не подвергаются очистке и после разбавления сбрасываются в канализацию для последующей их очистки на централизованных очистных сооружениях населенного пункта.

*Целью настоящей работы* является исследование эффективности использования УФ-обработки в присутствии катализатора для очистки формальдегидсодержащих сточных вод.

*Объект исследования* – сточные воды, отобранные на деревообрабатывающих предприятиях Республики Беларусь, и растворы КФС.

Концентрацию формальдегида определяли сульфитным методом с использованием БАТ-15, значение рН растворов определяли на рН-метре рН-150, сухой остаток находили гравиметрическим методом, ХПК – бихроматным методом [9].

Очистка исследуемых сточных вод под действием УФ-излучения возможна после удаления взвешенных веществ и предотвращения образования дисперсной фазы непосредственно в процессе их обработки.

Проведенные нами исследования позволили установить параметры, при которых из сточных вод практически полностью удаляются водорастворимые компоненты карбамидоформальдегидной смолы за счет перевода их в нерастворимое состояние и последующее осаждение. При этом происходит стабилизация состава сточных вод.

Установлено, что при использовании двухстадийного отделения осадка достигается снижение концентрации КФС на 98,8% и снижение концентрации свободного формальдегида в растворе на 90%, поскольку он участвует в реакции поликонденсации компонентов карбамидоформальдегидной смолы. Концентрация формальдегида в стабилизированной воде (рис. 1) (кривая 2) практически не изменяется в течение продолжительного времени в отличие от необработанной сточной воды (кривая 1).

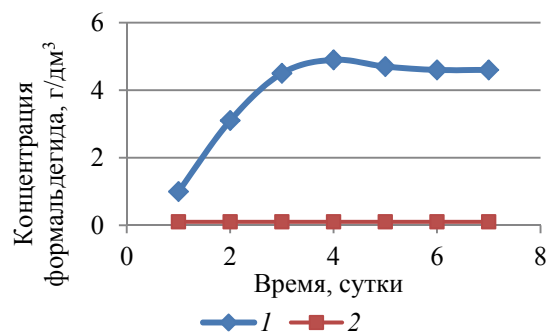


Рис. 1. Изменение содержания формальдегида в зависимости от времени хранения

После отделения олигомерных продуктов КФС сточные воды представляют собой прозрачную жидкость стабильного состава с содержанием формальдегида не более 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Полученные после отделения олигомерных продуктов сточные воды применяли в экспериментах по очистке сточных вод от формальдегида. В работе использовалась УФ-обработка сточных вод с применением катализатора, содержащего  $TiO_2$ , который вносился в реактор в виде водной суспензии.

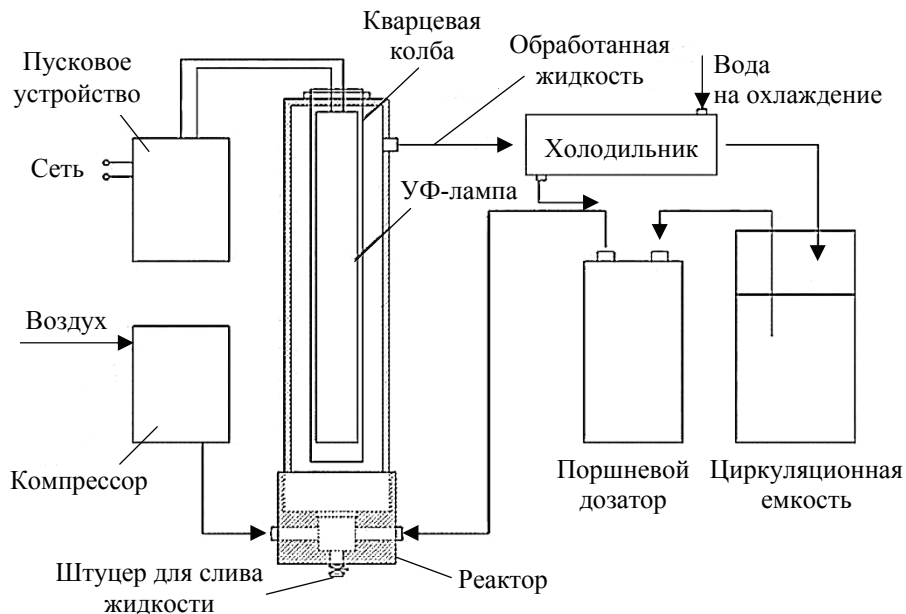


Рис. 2. Установка для УФ-обезвреживания загрязненных вод

Источником ультрафиолетового излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-400, излучающая в диапазоне 240–320 нм и мощностью лучистой энергии 36 Вт. Дозу облучения ( $\text{Дж}/\text{см}^2$ ) рассчитывали как произведение интенсивности излучения  $I$  ( $\text{мВт}/\text{см}^2$ ) и времени облучения  $t$  (с). В качестве катализатора использовался композит ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$  (состав катализатора в пересчете на оксиды (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 68,  $\text{TiO}_2$  – 29,  $\text{H}_2\text{O}$  – 3. Удельная поверхность  $150 \text{ м}^2/\text{г}$  [10].

Очистку вод от формальдегида проводили при температуре  $20^\circ\text{C}$ , значениях pH от 4 до 11, так как известно, что в зависимости от их выбора окисление может идти до образования углекислого газа и воды или приводить к образованию муравьиной кислоты. Их обработку проводили на установке для ультрафиолетовой обработки воды, представленной на рис. 2.

Реактор установки представляет собой вертикальный цилиндр из нержавеющей стали, внутри которого расположен кварцевый чехол, предназначенный для защиты ультрафиолетовой лампы от контакта с водой, в котором установлена ультрафиолетовая лампа ДРТ-400.

Доза облучения находилась в диапазоне от  $0,15$ – $10,8 \text{ Дж}/\text{см}^2$ . Определяющее влияние для начальной скорости деструкции формальдегида имеет показатель pH.

Известно, что начальная стадия окисления водного раствора формальдегида происходит по радикальному механизму. Изменение значения pH до 11 приводит к значительному росту начальной скорости окисления формальдегида, в основном за счет увеличения концентрации гидроксильных радикалов в щелочной среде.

Остаточная концентрация формальдегида при этом уменьшается.

На рис. 3 представлены результаты обработки сточных вод УФ-излучением без применения катализатора при различных значениях pH.

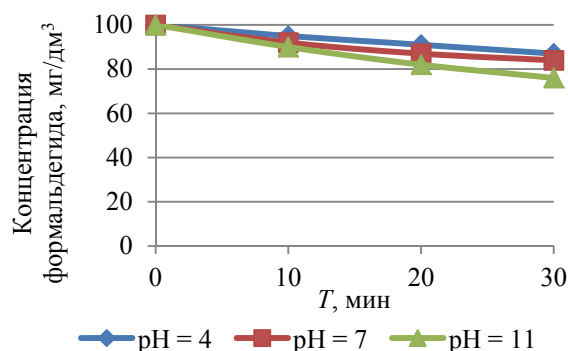
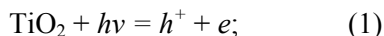


Рис. 3. Изменение концентрации формальдегида в сточных водах в зависимости от pH

С увеличением pH раствора скорость окисления формальдегида увеличивается, но степень очистки сточных вод остается незначительной.

В присутствии катализатора возможны два основных пути окисления формальдегида – адсорбция на катализаторе с дальнейшим окислением гидроксильным радикалом или генерация гидроксильных радикалов в процессе реакции воды с катализатором с дальнейшим окислением органического субстрата [11]. В основе фотоактивации катализатора – образование активных частиц, которые значительно ускоряют образование гидроксильных радикалов  $\text{OH}\cdot$  согласно реакциям:



Следствием присутствия катализатора в сточных водах является увеличение концентрации  $\text{OH}\cdot$  радикалов. Влияние, которое оказывает фотокатализатор на процесс окисления формальдегида, продемонстрировано на рис. 4.

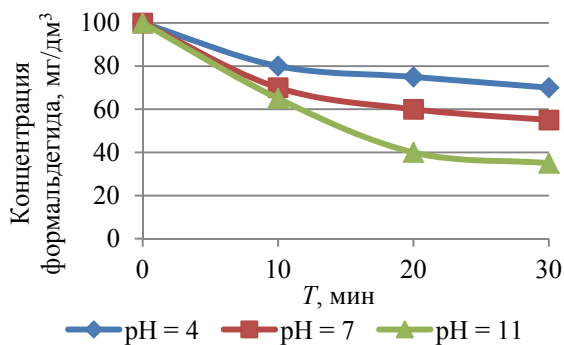


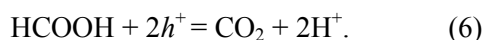
Рис. 4. Изменение концентрации формальдегида в сточных водах в присутствии катализатора в зависимости от pH

В процессе обработки сточных вод начальное значение pH уменьшалось (таблица), что указывает на образование промежуточного продукта – муравьиной кислоты.

#### Изменение pH при обработке сточных вод УФ-излучением

pH	T, мин			
	0	10	20	30
7	7	6,9	6,9	6,8
11	11	10,9	10,7	10,5

Это подтверждается известными данными [12], согласно которым фотокаталитическое окисление формальдегида протекает с участием радикалов  $\text{OH}\cdot$ , взаимодействующих с адсорбированной молекулой  $\text{НСНО}$  по следующим реакциям:



Как видно из рис. 4, концентрация формальдегида в сточных водах при УФ-обработке в присутствии катализатора уменьшается с увеличением времени обработки. Причем в наибольшей степени это имеет место при значении показателя pH = 11. При обработке сточных во в течение 60 мин (рис. 5), что соответствует дозе облучения 10,8 Дж/см², степень очистки от формальдегида составила 97%.

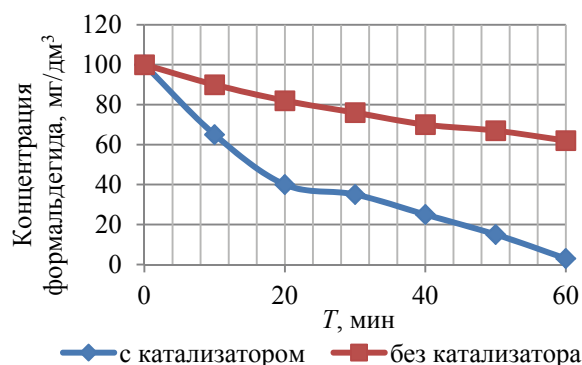


Рис. 5. Влияние катализатора на концентрацию формальдегида в сточных водах при pH = 11

**Закключение.** Таким образом, УФ-обработка сточных вод, из которых предварительно удалены водорастворимые компоненты карбамидоформальдегидных смол, в присутствии катализатора, содержащего  $\text{TiO}_2$ , обеспечивает высокую степень их очистки (на 97%) от формальдегида.

Установлено, что в исследуемых условиях наибольшая скорость окисления формальдегида достигается в щелочной среде и с применением фотокатализатора. Показано, что деструкция водного раствора формальдегида – сложный многостадийный процесс, идущий по радикальному механизму. Скорость деструкции формальдегида зависит от внешних факторов. Результаты работы свидетельствуют о целесообразности использования этого способа для очистки сточных вод от формальдегида на предприятиях Республики Беларусь.

#### Литература

1. Salamone J. C. Concise polymeric materials encyclopedia. CRC press. 1998. Vol. 11. P. 8496–8501.
2. Vossoughi M., Borgheai M., Salehi H. Combined Chemical and Biological Processes for the Treatment of Industrial Wastewater Containing Formaldehyde // Scientia Iranica. 2001. Vol. 8. No 3. P. 223–227.
3. Kowalik P. Chemical pretreatment of formaldehyde wastewater by selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) // Challenges of Modern Technology. 2011. Vol. 2. P. 42–48.
4. Доронин Ю. Г., Мирошниченко С. Н., Свиткина М. М. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесная пром-сть, 1987. 224 с.
5. Raja Priya K., Sandhya S., Swaminathan K. Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor // Chemical Engineering Journal. 2009. No. 148. P. 212–216.
6. Moussavi G., Bagheri A., Khavanin A. The investigation of formaldehyde removal from aqueous solutions use of electro-fenton process by aluminium and iron electrode // J. Kordestan Univ. Med. Sci. 2012. Vol. 17. P. 72–81.

7. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes / Kajitvichyanukul P. [et al.] // *J. Hazard. Mater.* Vol. 135. 2006. P. 337–343.
8. Salman M. Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study // *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*. 2012. Vol. 36. No. 3. P. 263–270.
9. Standard methods for the examination of water and wastewater / ed. by E. W. Rice, R. B. Baird, A. D. Eaton, L. S. Clesceri. Washington, DC: American Public Health Association, 2012. 1496 p.
10. Синтез и свойства мезопористого композита на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  / А. Н. Мурашкевич [и др.] // *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45. №. 10. С. 1–7.
11. Photolytic and photocatalytic destruction of formaldehyde in aqueous media / E.-M. Shin [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143. P. 1562–1570.
12. Hong Q. I., Sun D., Chi G. Formaldehyde degradation by UV/ $\text{TiO}_2/\text{O}_3$  process using continuous flow mode // *Journal of Environmental Sciences*. 2007. Vol. 19. No. 9. P. 1136–1140.

### References

1. Salamone J. C. Concise polymeric materials encyclopedia. *CRC press*, 1998, vol. 11, pp. 8496–8501.
2. Vossoughi M., Borgheai M., Salehi H. Combined Chemical and Biological Processes for the Treatment of Industrial Wastewater Containing Formaldehyde. *Scientia Iranica*, 2001, vol. 8, no. 3, pp. 223–227.
3. Kowalik P. Chemical pretreatment of formaldehyde wastewater by selected Advanced Oxidation Processes (AOPs). *Challenges of Modern Technology*, 2011, vol. 2, pp. 42–48.
4. Doronin Yu. G., Miroshnichenko S. N., Svitkina M. M. *Sinteticheskiye smoly v derevoobrabotke* [Synthetic resins in wood processing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 224 p.
5. Raja Priya K., Sandhya S., Swaminathan K. Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2009, no. 148, pp. 212–216.
6. Moussavi G., Bagheri A., Khavanin A. The investigation of formaldehyde removal from aqueous solutions use of electrofenton process by aluminium and iron electrood. *J. Kordestan Univ. Med. Sci.*, 2012, vol. 17, pp. 72–81.
7. Kajitvichyanukul P., Lu M., Liao C., Wirojanagud W., Koottatep T. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 135, pp. 337–343.
8. Salman M. Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 2012, vol. 36, no. 3, pp. 263–270.
9. Standard methods for the examination of water and wastewater Washington, DC, American Public Health Association, 2012. 1496 p.
10. Murashkevich A. N., Lavitskaya A. S., Alisienok O. A., Zharskiy I. M. Synthesis and properties of mesoporous composite based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 2009, vol. 45, no. 10, pp. 1–7.
11. Shin E.-M., Senthurchelvan R., Munoz J., Basak S., Rajeshwar K. Photolytic and photocatalytic destruction of formaldehyde in aqueous media. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, pp. 1562–1570.
12. Hong Q. I., Sun D., Chi G. Formaldehyde degradation by UV/ $\text{TiO}_2/\text{O}_3$  process using continuous flow mode. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, vol. 19, no. 9, pp. 1136–1140.

### Информация об авторах

**Дубина Александр Валентинович** – ассистент кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dubina@belstu.by

**Марцуль Владимир Николаевич** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: martsul@belstu.by

### Information about the authors

**Dubina Aleksandr Valentinovich** – assistant, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dubina@belstu.by

**Martsul' Vladimir Nikolaevich** – Ph. D. Engineering, associate professor, Head of the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: martsul@belstu.by

Поступила 23.02.2015