

УДК 66:674.815

С.Е.Орехова, доцент ;
 Л.И.Хмылко, ст.препод.;
 Л.Н.Новикова, доцент;
 В.А.Ашуйко, ст.препод.

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА

The ways to purify waste gases from CH_2O and NH_3 using sorbents prepared from timber - industry by - products.

Все предприятия, выпускающие древесностружечные плиты, фанеру, мебель, выбрасывают в атмосферу определенное количество формальдегида. Всего предприятиями концерна "Беллесбумпром" в 1996 году было выброшено в атмосферу 51.8 т формальдегида. На долю 6 предприятий ("Речицадрев", "Ивацевичдрев", "Пинскдрев", "Витебскдрев", "Мозырьдрев", "Мостовдрев"), производящих древесностружечные плиты, приходится 24.4 т (47 %) формальдегида. Формальдегид выделяется на всех предприятиях, использующих в качестве связующего фенолформальдегидные и карбамидоформальдегидные клеи : производство фанеры, мебели , при облицовке щитовых деталей и т.д. Это порождает определенные экологические проблемы.

На основании масс-спектрометрического анализа проб воздуха в цехах предприятия "Минскпроектмебель" и проб отходящих газов при прессовании образцов древесно-стружечных плит на прессе кафедры ТДП (в качестве связующего использовался карбамидоформальдегидный клей), проведенного нами , было установлено содержание в парах формальдегида и аммиака. В таблице 1 приведены результаты количественного определения формальдегида и аммиака в пробах ,взятых в цеху облицовки шпоном предприятия "Минскпроектмебель".

Таблица 1

Содержание формальдегида и аммиака в пробах воздуха цеха облицовки шпоном предприятия "Минскпроектмебель"

№ пробы	1	2	3	4	5	6
$\text{C}(\text{CH}_2\text{O}), \text{мг/м}^3$	68,08	50,78	45,78	25,37	76,12	48,06
$\text{C}(\text{NH}_3), \text{мг/м}^3$	12,25	-	-	3,06	18,6	12,0

Для решения экологических проблем деревообрабатывающих предприятий прорабатываются, по крайней мере, два направления исследований. Одно из них - поиск модифицированных малотоксичных связующих, использование которых приводит к уменьшению содержания токсичных веществ в отходящих газах при прессовании, склеивании, фанеровании и других операциях [1-3]. Другое направление характеризуется поиском способов поглощения вредных веществ из выбросов, которое может также сопровождаться их обезвреживанием, а обезвреженные отходы можно использовать для различных целей.

К наиболее широко используемым методам очистки газовых выбросов относятся методы каталитического окисления органических продуктов, содержащихся в отходящих газах [4-6]. Авторы [5] предлагают использовать алюмохромофосфатный катализатор при температурах 30-200⁰С. Регенерация катализатора осуществляется нагретым до 310-390⁰С воздухом. В работе [6] авторы предлагают применять палладий-марганцевый катализатор. В работах [6,7] используют в своих катализаторах платину. В [8,9] приводятся данные, согласно которым каталитическим окислением при температурах 400-800⁰С достигается степень очистки 99,9%, 99,6%.

Использование катализаторов, позволяющих производить окисление органических веществ при температурах ниже 300⁰С, достаточно перспективно. Однако в настоящее время из-за дороговизны и сложности получения катализаторов, необходимости терморегуляции в процессе их действия, эти различные способы не нашли достаточно широкого применения.

Авторы работы [10,11] предлагают осуществлять очистку газоздушных смесей от формальдегида окислением его гипохлоритом натрия, который образуется при электролизе раствора, содержащего NaCl и Na₂Cr₂O₇ [10] и озоном в абсорбере [11]. Степень очистки достигает 99,5-100%. Окисление СН₂О в поглотительном растворе, содержащем пероксодисульфат аммония, аммиак и нитрат серебра, предлагается в работе [14]: $\text{НСОН} + 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{NH}_4\text{HSO}_4$. Возврат пероксодисульфата в голову процесса осуществляется электролизом гидросульфата аммония.

Авторы [12] для очистки от формальдегида применяют метод конденсации с использованием различных щелочных агентов NH₃, NaOH, Са(ОН)₂ и образованием уротропина: $6 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Растворы, содержащие каустическую соду, поваренную соль и кальцинированную соду, и растворы на основе уротропина, воды, олеиновой кислоты и некоторых масел для очистки рекомендуют авторы работы [15].

Многие из предлагаемых методов, основанные на использовании поглотительных растворов, приводят к накоплению продуктов поглощения, или продуктов взаимодействия, что требует их утилизации, а значит снижает эффективность метода.

В последние годы особый интерес вызывает применение сорбентов для стабилизации и интенсификации биологической очистки [16-18]. Биологические методы при исследовании требуют условий поддержания жизнедеятельности микроорганизмов (влажность не более 15% , температура, давление), что в реальных условиях осуществить трудно .

Сорбционные методы широко используют для очистки газовых выбросов промышленных предприятий , для этого требуются адсорбенты самых разных классов. В работе [19] изложены результаты исследований синтеза адсорбентов из отходов химической и механической переработки древесины. Авторы [20] разработали новый процесс получения порошкообразных супермикропористых активных углей практически из любых органических отходов растительного происхождения: гидролизного лигнина, коры , отсевов щепы , опилок и их смесей. Таким образом, одним из путей получения новых сорбентов является пиролиз отходов деревообрабатывающих предприятий с применением различных добавок , приводящих к улучшению качества сорбента. Так , обработка сульфатом железа позволяет получить сорбенты с уникальными свойствами [20]. Однако для получения сорбентов в этом случае требуются значительные энергетические затраты.

Сорбенты на основе отходов деревообрабатывающих производств можно получить ,модифицируя их химическими способами при температурах 100-200⁰С .

Для получения сорбентов нами использовались преимущественно опилки от лесопильных рам. Пригодны опилки хвойных и лиственных пород древесины и их смесь, т.е. древесные частицы фракционного состава 5,0 мм.

В реактор с паровым обогревом загружаются опилки, фосфорилирующий раствор, содержащий соединения фосфора и азота, и при перемешивании смесь нагревается при определенном температурном режиме в течение 0,5-1,0 часа. Смесь выгружают из реактора и отжимают в центрифуге от излишков пропиточного раствора. Далее полученную массу подвергают термообработке (термозакалке) в сушильном шкафу при повышенной температуре и перемешивании. После термозакалки древесная масса подлежит промывке в центрифуге. Промывка осуществляется дистиллированной водой до почти нейтральной реакции промывочной воды (рН = 6 - 7). Промытая и отжатая в центрифуге древесная масса подается в

сушилку, где при температуре 100-120⁰С высушивается до влажности 10±2%.

Некоторые образцы подвергали дополнительной термической обработке в течение определенного времени. В зависимости от температурного режима разработанные сорбенты можно дифференцировать следующим образом (табл.2).

Таблица 2

Характеристика сорбентов в зависимости от температуры обработки

№ образца	1	2	3	4	5
T ⁰ С обработки	100-120	600	700	160	150

Образцы № 2 и 3 представляют собой опилки, термообработанные при высокой температуре в атмосфере азота в течение 1 час, причем образец 2 предварительно обрабатывался азот - и фосфоросодержащими реагентами. Далее изучали сорбционную активность приготовленных сорбентов по отношению к формальдегиду и аммиаку.

Способность образцов сорбировать формальдегид исследовалась как в статических, так и динамических условиях. В последнем случае газозвудушная смесь, содержащая СН₂О, прокачивалась через сорбент и далее анализировалась на содержание формальдегида и аммиака.

На рис.1 и рис. 2 представлены результаты исследования сорбционной активности обработанных древесных опилок при исходной концентрации формальдегида в газозвудушной смеси равной 0,48-0,64 г/м³ (рис.1) и 3,2-2,84 г/м³ (рис.2). С₀ -исходная концентрация СН₂О на входе в поглотительную колонку с сорбентом, С- на выходе из нее.

Как видно из рисунков 1 и 2, сорбенты № 4 и 5 наиболее эффективно поглощают формальдегид по сравнению с остальными, даже при очень высокой исходной концентрации формальдегида (3,20-2,84 г/м³).

В ходе эксперимента изучалось влияние влажности сорбента на процесс улавливания формальдегида. Оптимально увлажнение сорбента до 10%. Дальнейшее увеличение влажности приводит к ухудшению сорбционных свойств по отношению к формальдегиду.

Полученные данные позволили рассчитать полную сорбционную емкость разработанных материалов по отношению к формальдегиду и аммиаку (табл.3).

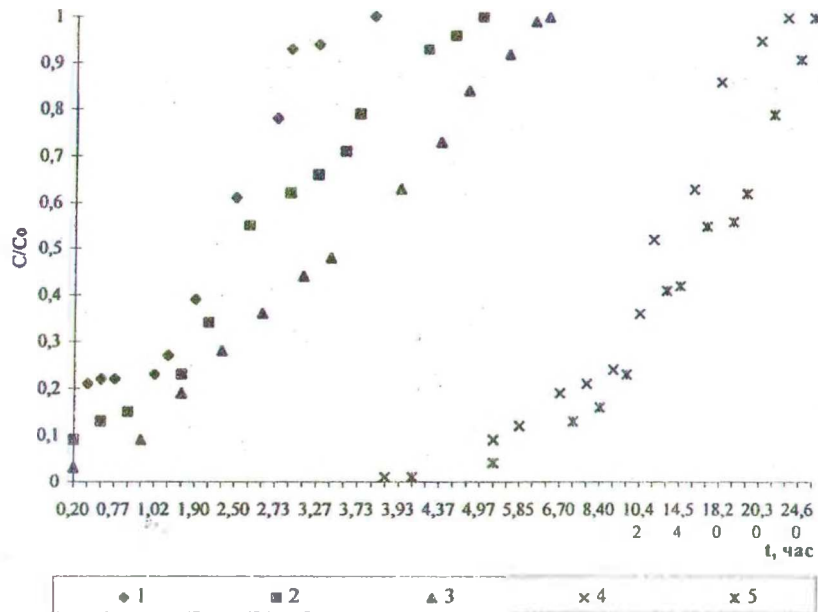


Рис. 1. Зависимость поглощающей способности образцов сорбентов 1-5 при исходной концентрации формальдегида в газовой смеси 0,48-0,64 г/м³. Масса сорбента 3 г

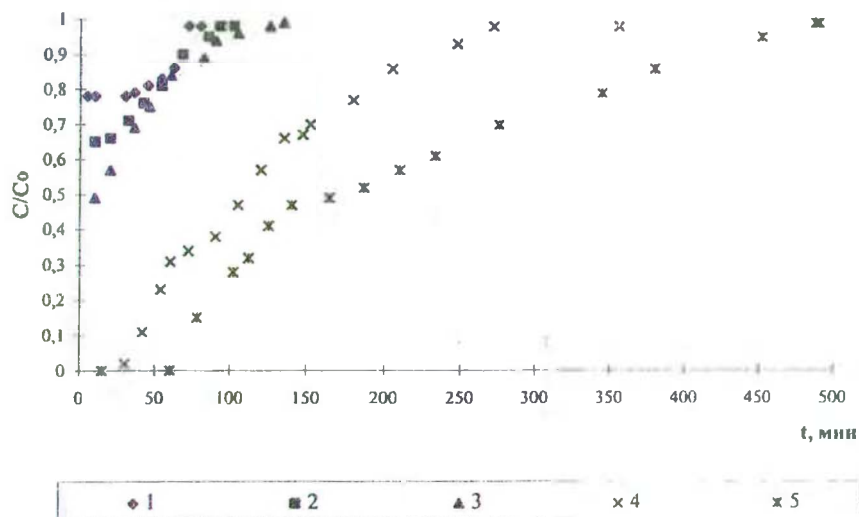


Рис. 2. Зависимость поглощающей способности образцов сорбента 1,5 при исходной концентрации формальдегида в газовой смеси 2,86 - 3,26 г/м³. Масса сорбента 3 г

Таблица 3

Полная сорбционная емкость (%) в динамических условиях разработанных материалов по отношению к формальдегиду и аммиаку

Образец	Формальдегид	Аммиак
1	3,8	4,1
2	4,9	-
3	5,1	-
4	13,2	-
5	16,2	3,8

Экспериментально установлено, что сорбционные свойства образцов улучшаются, если очистке подвергается газовоздушная смесь, содержащая одновременно формальдегид и аммиак.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что из представленных пяти образцов сорбентов наиболее низкую поглотительную активность проявляет образец № 1, и при высоких концентрациях формальдегида сорбционная емкость такого материала невысока. Однако при концентрациях формальдегида, близких к соответствующей величине в газовых выбросах деревообрабатывающих предприятий (0,2-2,0 мг/м³), такие сорбенты достаточно эффективно поглощают формальдегид из воздуха. Установлено, что термическая обработка как "чистых" древесных опилок, так и обработанных химическими реагентами приводит к значительному повышению сорбционной активности разработанных материалов при различных концентрациях формальдегида.

На основании полученных данных разработанные материалы можно рекомендовать в качестве сорбентов для очистки отходящих газов от формальдегида и аммиака, так как получение их не требует больших материальных затрат и нет необходимости их регенерировать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров В.И. и др. Модификация мочевиноформальдегидных смол амидхлоргидридом // Технология древесных пластиков и плит : Научные труды Московского лесотехн.ин. 1976., вып. 81, с.82-86.
2. Эльберт А.А., Коврижных Н.П. Модификация фенолформальдегидных смол для древесностружечных плит. // Деревообрабатывающая промышленность. 1979. № 7, с.7-8.
3. Азаров В.И. и др. Отверждение карбамидных смол патентными катализаторами // Деревообрабатывающая промышленность. 1975. № 9, с.8-9.
4. А.С. 1438833 В 01Д 53/36. Способ очистки газов от органических веществ.

- А.С. 1581360 А1 В 01Д 53/36. Способ очистки отходящих газов от органических примесей.
- А.С. 1745318 А1 В 01Д 53/34, В 01 J 23/10 Способ отходящих газов от альдегидов.
- А.С. 1806834 А1 В 01Д 53/36 Способ очистки отходящих газов от органических веществ.
- А.С. 1701355 А1 В 01Д 53/36 Способ очистки отходящих газов.
- А.С. А1 В 01Д 53/36 Способ очистки газов от примесей веществ и СО.
- А.С. 1546115 А1 В 01Д 53/34 Способ очистки газоздушных смесей от формальдегида.
- А.С. 1804341 А3 В 01Д 53/34 Способ очистки отходящих газов от фенолов и формальдегида .
- Залесов Л.В., Карасев Е.И., Анохин А.Е. Экологические аспекты производства древесностружечных плит на линиях с сетчатыми поддонами // Деревообрабатывающая промышленность.1990, № 4, с.28-30.
- А.С. 1713627 А1 В 01Д 53/34 Способ очистки газов от фенолов и формальдегида.
- А.С. 2009703 С1 В 01Д 53/34 Способ очистки воздуха от формальдегида и других летучих примесей.
- А.С. 1576186 А1 В 01Д 53/14 Способ очистки воздушных выбросов от фенола и формальдегида.
- Богданович Н.И., Лудников С.А. Стабилизация систем биологической очистки вод с помощью сорбента из шлам-лигнина // Лесной журнал. Изв. вузов. 1989, № 3, с.126-128.
- Залесов Л.В., Фокичев И.А., Анохин А.Е. Опыт эксплуатации установки для очистки газов от формальдегида // Деревообрабатывающая промышленность. 1990 , № 10, с.8-10.
- А.С. 2048173 С1 В 01Д 53/44, 53/34 Способ очистки газов от формальдегида.
- Богданович Н.И. Адсорбенты из отходов лесопромышленных предприятий для решения экологических проблем // Лесной журнал. Изв.вуз. 1997, №4, с.92-96.
- Богданович Н.И., Цапина С.А., Кузнецова Л.Н. и др. Синтез углеродных супермикропористых адсорбентов на основе технических лигнинов // Сб.научн. трудов VII Междунар. конференции "Теория и практика адсорбированных процессов" - М., 1997, с.247-249.