

УДК 661.183.129

А. В. Дубина, аспирант (БГТУ);

В. Н. Марцуль, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)

ОЧИСТКА ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

В статье представлены результаты исследований сорбционных, окислительных и конденсационных способов очистки сточных вод деревообрабатывающих предприятий. Приведены экспериментальные данные по очистке сточных вод. Предложены способы очистки сточных вод от загрязняющих веществ.

The paper represents the results of research the sorption, oxidation and condensation methods of wastewater treatment woodworking companies. There are given experimental data on the treatment of wastewater and proposed methods of sewage treatment from contaminants.

Введение. В производстве ДСтП, фанеры, мебели и других древесных композиционных материалов широко применяются карбамидо-, фенол- и меламиноформальдегидные смолы.

Согласно технологическим нормам водоотведения в процессе производства и использования смол и клеевых композиций при промывке технологического оборудования цехов, емкостей для хранения, трубопроводов образуются сточные воды в количестве 26 м³ на 1000 м³ продукции. Состав промывных сточных вод характеризуется содержанием формальдегида, фенола, метанола, растворимых и нерастворимых продуктов конденсации олигомеров (фенолоспиртов) и других компонентов [1, 2].

Наряду с промывными водами в процессе производства и применения смол образуются концентрированные жидкие отходы, которые обезвреживаются термическими методами или хранятся в накопителях.

В Республике Беларусь в ближайшие два года планируется увеличение объемов производства древесных композиционных материалов, что приведет к значительному росту объема промывных сточных вод. В настоящее время на предприятиях промывные сточные воды практически не подвергаются очистке и сбрасываются в накопителя жидких отходов или, после разбавления, в канализацию.

Наибольшее распространение для обезвреживания аналогичных или близких по составу промывных вод находят окислительная деструкция (парофазное и жидкофазное окисление, электрохимическое окисление, биохимическое окисление, фотохимическое окисление), физико-химические способы очистки (сорбция, флотация, коагуляция, реагентная обработка). Однако использование этих методов для очистки промывных сточных вод недостаточно эффективно или связано со значительными затратами и вторичным загрязнением воды.

Основная часть. Целью работы является оценка эффективности различных методов обработки жидких отходов для разработки спосо-

ба их обезвреживания с последующей биологической доочисткой.

Объектом исследования были жидкие отходы, отобранные из накопителя ОАО «Мостов-древ» (г. Мосты). Накопитель рассчитан на 2400 м³ отходов. Состав сточных вод характеризуется значением ХПК – 42 000 мг О₂/дм³, концентрацией формальдегида – 5 г/дм³, свободного фенола – 360 мг/дм³, метанола – 5,4 г/дм³. Накопитель в настоящее время не используется и существует проблема его ликвидации. При выборе условий обработки жидких отходов учитывали, что обезвреживание должно проводиться непосредственно в накопителе.

В ходе работы проведены исследования эффективности обезвреживания жидких отходов методами: адсорбции, окислительной деструкции, конденсации растворенных соединений с образованием твердой фазы.

В исследованиях в качестве адсорбентов использовали активный уголь марки АГ-3, отработанные иониты, древесную золу.

При обработке жидких отходов адсорбентом АГ-3 максимальная степень очистки (38% по ХПК) достигается при дозе адсорбента 40 г/дм³ (рис. 1).

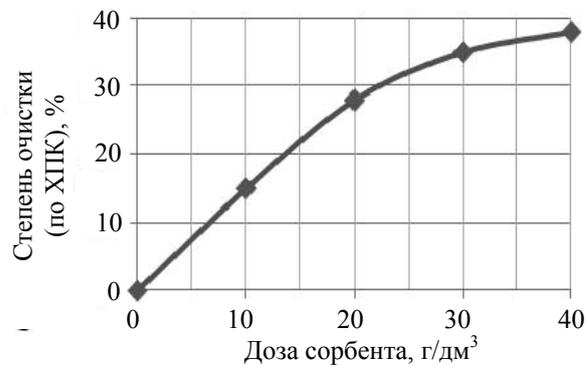


Рис. 1. Зависимость степени очистки от дозы сорбента АГ-3

Известно, что синтетические иониты способны в определенных условиях сорбировать

фенолы и формальдегид, однако для очистки сточных вод от этих загрязняющих веществ иониты не применяются, что связано с их высокой стоимостью и сложностью регенерации. В исследованиях в качестве адсорбентов использовали отработанные синтетические иониты.

Обработка проб жидких отходов отработанным анионитом АН-31 позволяет уменьшить показатель ХПК жидких отходов на 12%. Содержание формальдегида при этом уменьшается на 20% (рис. 2).

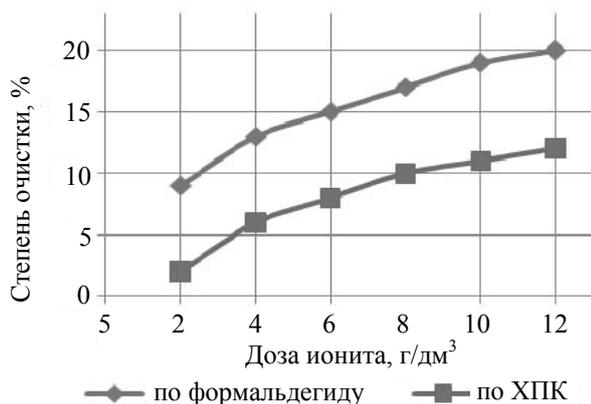


Рис. 2. Зависимость степени очистки от дозы ионита АН-31

При использовании в качестве сорбента отработанного ионита АВ-17-8 в количестве 40 г/дм³ показатель ХПК уменьшился на 41%, а концентрация формальдегида снизилась на 74,5% (рис. 3). Более высокую степень очистки в сравнении с анионитом АН-31 можно объяснить взаимодействием формальдегида с четвертичными аммонийными группами, входящими в состав ионита.

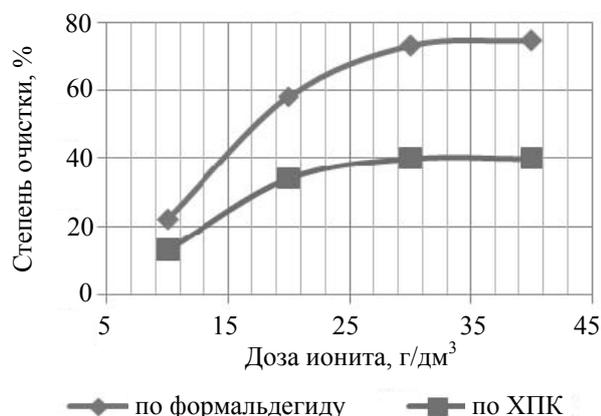


Рис. 3. Зависимость степени очистки от дозы ионита АВ-17-8

При обработке жидких отходов отработанным ионитом АВ-17-8, содержание свободного фенола снижается более чем на 50%.

Сорбционная емкость по формальдегиду, при одинаковых дозах адсорбента, для АН-31 составляет 0,1 г/г, для АВ-17-8 – 0,2 г/г.

Использование ионита КУ-2-8 и древесной золы в качестве сорбента не привело к изменению состава жидких отходов.

При использовании адсорбентов для обработки жидких отходов не удается снизить величину показателя ХПК, концентрацию формальдегида и других веществ до уровня, позволяющего произвести доочистку биологическим методом.

Окисление является распространенным методом обезвреживания сточных вод и жидких отходов, содержащих органические соединения. В исследованиях по окислительному обезвреживанию сточных вод в качестве окислителя использовали кислород воздуха и пероксид водорода.

Окисление кислородом воздуха проводили аэрацией проб жидких отходов. Для исследования влияния рН среды на окисление органических веществ пробы подкисляли серной кислотой или подщелачивали суспензией гидроксида кальция.

Использование аэрации обеспечивает снижение показателя ХПК на 5% в кислой и на 6% в щелочной среде. Уменьшение содержания загрязняющих веществ может быть вызвано как их окислением, так и отдувкой летучих соединений воздухом.

Обработку пероксидом водорода проводили при перемешивании и выдержке в течение 1 суток при температуре 20°C. Расход пероксида водорода составлял 3,0–13,8 г/дм³. Показатель ХПК жидких отходов после такой обработки (расход пероксида водорода 13 г/дм³) уменьшился на 9%, что свидетельствует о низкой эффективности обработки в таких условиях.

Эффективным методом окисления органических загрязнителей является обработка смесью пероксида водорода и трехвалентного железа (реагент Фентона). Реакция Фентона основана на катализируемом железом (II) разложении пероксида водорода с получением гидроксильных радикалов [3].

Эффективность окисления реагентом Фентона зависит от концентрации H_2O_2 и Fe^{2+} , продолжительности обработки и рН среды. Обработка композицией из пероксида водорода и соли железа обеспечивает значительное снижение содержания загрязняющих веществ в жидких отходах. Максимальный эффект обезвреживания по ХПК (41%) достигается при расходах пероксида водорода до 13 г/дм³. При этом он несколько выше, чем при обработке только пероксидом водорода при сравнимых концентрациях окислителя.

Фенол из концентрированных сточных вод можно выделить в виде продуктов конденсации с формальдегидом, которые образуются при избыточном количестве формальдегида в присутствии кислот. Для инициирования реакции конденсации жидкие отходы подкисляли до значения $\text{pH} = 2$, перемешивали и выдерживали определенное время. Значение ХПК сточных вод после выдержки в течение 14 суток снижается на 69% (рис. 4), что связано с конденсацией и переходом в осадок фенолоспиртов.

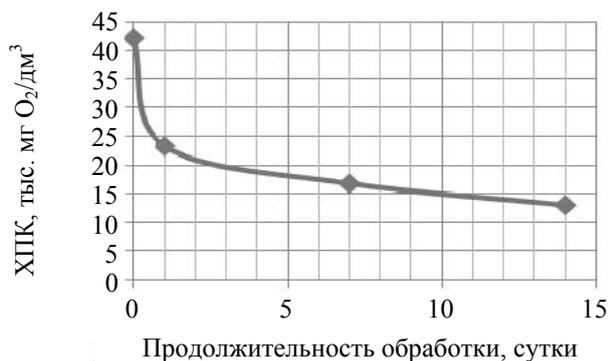


Рис. 4. Зависимость значения ХПК от продолжительности обработки

Для уменьшения концентрации формальдегида добавляли различные дозы карбамида в кислой среде и выдерживали определенное время (рис. 5).

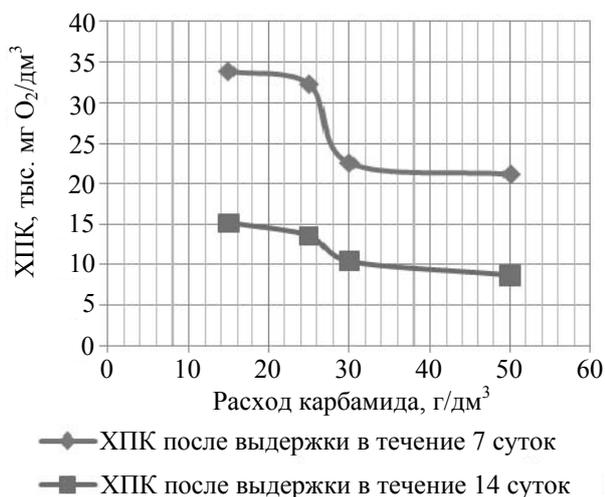


Рис. 5. Зависимость значения ХПК от расхода карбамида

После 4 недель выдержки значение ХПК снизилось до 5500 мг O₂/дм³, концентрация свобод-

ного фенола уменьшилась с 360 до 115 мг/дм³, концентрация формальдегида снизилась с 5,00 до 0,75 г/дм³, метанола — с 5,40 до 0,06 г/дм³.

Одним из способов обезвреживания формальдегидсодержащих сточных вод является альдольная конденсация формальдегида при повышенной температуре в щелочной среде.

Установлено, что обработка оксидом кальция до pH не ниже 9,0 при температуре 80°C и выше способствует значительному снижению содержания формальдегида (на 95%) и ХПК (на 65%) сточных вод.

Наряду с испытанием отдельных вариантов проведено экспериментальное апробирование комбинированных способов обработки жидких отходов, по результатам которого предложено два варианта их обезвреживания, отличающихся периодичностью введения и дозой реагентов.

Первый вариант включает следующие стадии: подкисление, добавление карбамида, добавление сорбента и нейтрализация.

Второй вариант: добавление карбамида, подкисление, добавление сорбента и нейтрализация.

Для подтверждения возможности доочистки обезвреженных жидких отходов будет проведено биотестирование на токсичность. Планируется подача заявки на изобретение.

Заключение. Предложены способы обезвреживания высококонцентрированных жидких формальдегидсодержащих отходов, обеспечивающих снижение значения ХПК по первому варианту на 72% и концентрации формальдегида на 45%; по второму варианту снижение значения ХПК на 87% и концентрации формальдегида на 79%.

Литература

1. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке / Ю. Г. Доронин, С. Н. Мирошниченко, М. М. Свиткина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Лесная промышленность, 1987. — 224 с.
2. Анохин, А. Е. Сбор и утилизация формальдегидсодержащих жидких стоков: обзорная информация / А. Е. Анохин. — М.: ВНИИ-ПИЭИлеспром, 1992. — Вып. 6. — 34 с.
3. Barbusiński, K. Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent / K. Barbusiński // Polish Journal of Environmental Studies. — 2005. — Vol. 14, No. 1. — P. 11–16.

Поступила 28.02.2013