

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

---

---

УДК 628.3:674.05

## ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

*А.В. Дубина, В.Н. Марцуль*

Деревообрабатывающая промышленность является одной из приоритетных отраслей экономики Республики Беларусь. В ближайшие 5 лет планируется ввести в строй ряд новых производств древесных плит различного назначения. При изготовлении древесных плит, фанеры, мебельных деталей в значительных количествах используют клеевые составы на основе фенол-, меламино-, карбамидо-формальдегидных смол, отвердителей и модифицирующих добавок.

В процессе эксплуатации и при промывке оборудования для приготовления, хранения и дозирования клеевых составов образуются высококонцентрированные сточные воды, содержащие формальдегид, метанол, муравьиную кислоту, водорастворимые смолы в виде олигомерных и полимерных соединений и дисперсной фазы. Объем сточных вод составляет, согласно отраслевым нормативам, 26 м<sup>3</sup> на 1000 м<sup>3</sup> продукции. Имеющейся в настоящее время информации о составе, условиях образования и хранения сточных вод недостаточно для выбора способа очистки и обезвреживания сточных вод.

Известные технические решения по очистке формальдегидсодержащих сточных вод не решают проблему в комплексе, так как не обеспечивают достижение нормативов, установленных для сточных вод отводимых в систему канализации населенных пунктов, что требует их многократного разбавления перед сбросом.

Целью исследований было определение влияния условий образования сточных вод на их состав, оценка принципиальной возможности использования компонентов, образующихся при очистке сточных.

Объектом исследования были формальдегидсодержащие сточные воды ОАО «ФанДОК» (г. Бобруйск) и ОАО «Мостовдрев» (г. Мосты), образующиеся при промывке технологического оборудования. Пробы отбирались в феврале – июне 2012 г. В исследованиях также использовали модельную сточную воду, приготовленную из смолы марки КФ – НП (содержание свободного формальдегида 0,15 %, массовая доля сухого вещества 68,9 %) с добавкой отвердителя и разбавлением горячей и холодной водой в соотношениях смола : вода от 1:1 до 1:20.

Концентрацию формальдегида определяли йодометрическим методом [1], концентрацию азота аммонийного – фотометрическим методом с реактивом Несслера [2], значение ХПК (бихроматную окисляемость) – по [2], значение рН растворов определяли на рН-метре рН-150. Определение элементного состава дисперсной фазы проводили на СНNS – анализаторе VarioEL cube. Исследование состава жидкой фазы проводили после центрифугирования.

На состав сточных вод оказывает влияние состав клеевой композиции используемой в производстве, расход и температура воды при промывке, продолжительность нахождения сточных вод в накопителе.

Установлено, что сточные воды характеризуются значением рН в диапазоне 5 – 6; имеют ХПК от 40000 до 80000 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>; содержание формальдегида – от 7 до 16 г/дм<sup>3</sup> и азота аммонийного – от 300 до 2000 мг/дм<sup>3</sup>. Анализ состава производственных сточных вод через 24, 48 и 72 часа после отбора пробы показал, что соотношение между твердой и жидкой фазами изменяется во времени. Это является следствием протекания двух

конкурирующих процессов: конденсации олигомеров, в том числе с участием низкомолекулярных соединений, и их гидролиза.

Факторами, которые могут оказывать влияние на процессы конденсации и гидролиза, и, соответственно, на состав сточных вод, являются: температура; рН среды; концентрация компонентов клеевой композиции; время выдержки при определенных условиях. При этом чем активнее идут процессы конденсации с образованием нерастворимой фазы, тем меньше содержится загрязняющих веществ в сточной воде. В связи с этим важным является выбор условий хранения и обработки сточных вод, при которых обеспечивается максимальная конденсация компонентов клея и их осаждение в виде твердого осадка.

Для исследования процессов образования дисперсной фазы и влияния на них определенных факторов использовали модельные сточные воды с различным содержанием компонентов, которые готовили разбавлением смолы КФ-НП (таблица 1). О конденсации с участием компонентов сточных вод, с образованием дисперсной фазы судили по объему образующегося осадка.

Таблица 1 – Объем осадка от общего объема пробы (% объемные)

Время осаждения, час	Температура воды $20 \pm 2$ °С					Температура воды $65 \pm 2$ °С				
	Содержание сухого вещества, г/см <sup>3</sup>					Содержание сухого вещества, г/см <sup>3</sup>				
	0,40	0,20	0,14	0,08	0,04	0,40	0,20	0,14	0,08	0,04
0,25	43,7	21,7	14,5	1,1	-	100	50	18,9	11,8	7,4
1	45,0	22,9	15,7	1,2	0,6	98,2	23,5	11,4	10	2,9
6	46,9	26,3	20,3	1,2	0,6	51,5	14,7	10,3	9,4	2,9
24	46,3	25,7	17,4	1,2	0,6	39,4	13,5	10,3	9,4	2,9

При разбавлении водой с температурой 20 °С клеевая композиция плохо смешивалась с водой и в течение определенного времени в объеме жидкости образовывались дисперсные частицы. Начиная с концентрации 0,08 г/см<sup>3</sup> образование седиментирующих частиц не наблюдалось и мутность жидкости уменьшалась с увеличением степени разбавления.

Увеличение объема осадка с течением времени свидетельствует о процессе конденсации, который занимает продолжительное время.

При промывке водой с температурой 65 °С клеевая композиция легко смешивалась с водой, с образованием мутных растворов белого цвета, в которых быстро образовывался осадок. Сравнение объемов осадка, образующихся при разбавлении водой с температурой 20 и 65 °С, свидетельствует о том, что процессы конденсации с повышением температуры более выражены. При этом образуется мелкодисперсный осадок, который хорошо уплотняется. Доля дисперсной фазы с увеличением концентрации сухого вещества в пробе соответственно возрастала.

Как видно из рисунка 1, удельный объем образующегося осадка зависит от концентрации компонентов связующего в жидкости. В диапазоне концентраций 0,08 – 0,14 г/см<sup>3</sup> наблюдается значительное изменение удельного объема осадка, что свидетельствует о наличии критической концентрации компонентов связующего, при которой процессы образования и осаждения дисперсной фазы идут наиболее полно. Это нужно учитывать при выборе способа промывки оборудования и нормировании расхода воды.

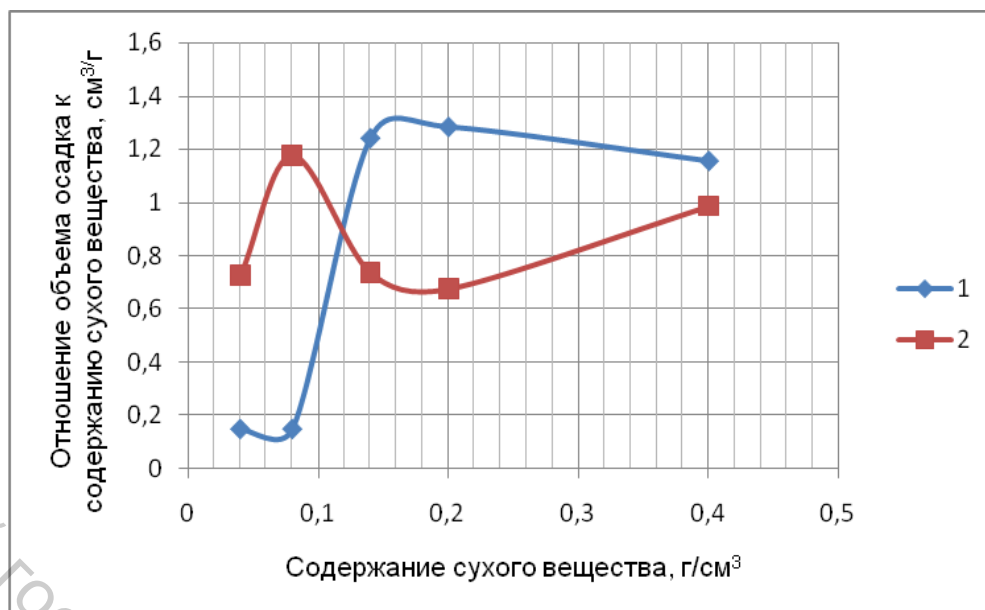


Рисунок 1 – Зависимость отношения объема осадка к концентрации сухого вещества в пробе: 1 – температура воды  $20 \pm 2$  °C, 2 – температура воды  $65 \pm 2$  °C

Сравнение результатов анализа модельных сточных вод и сточных вод, отобранных на предприятии, показало, что клеевую композицию при промывке оборудования разбавляют в 10 раз по отношению к исходной. Поэтому исследования проводились с модельной сточной водой, приготовленной растворением смолы с добавкой отвердителя в горячей воде в соотношении смола: вода, равном 1:10 (содержание сухого вещества  $0,08$  г/см<sup>3</sup>).

С целью изучения влияния pH среды на процесс образования и осаждения дисперсной фазы две пробы модельной сточной воды обработали соответственно раствором 1 М серной кислотой до pH 3,5 – 4,5 и 0,25 М раствором гидроксида натрия до значения pH 9,0 – 9,5. В модельных сточных водах, подвергшихся кислотной обработке, сразу началось образование дисперсной фазы, а спустя 24 часа после обработки образовался осадок, объем которого больше, чем в пробе без какой-либо обработки. В пробе, обработанной щелочью, образование осадка не наблюдалось, что свидетельствует о стабилизации пробы.

Результаты анализа жидкой фазы модельных сточных вод после отделения осадка центрифугированием представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты анализа модельных сточных вод

Показатель	Пробы модельной сточной воды с различным содержанием сухого вещества г/см <sup>3</sup>					Проба модельной сточной воды после кислотной обработки	Проба модельной сточной воды после щелочной обработки
	0,04	0,08	0,14	0,20	0,40		
Содержание формальдегида, г/л	6,60	9,15	9,45	10,35	14,4	2,10	7,95
Содержание азота аммонийного, мг/л	254	322	382	501	1963	115	302

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации сухого вещества в модельных сточных водах растет концентрация формальдегида и азота аммонийного.

Для оценки влияния процесса гидролиза проведено сравнение расчетной и фактической концентрации формальдегида в жидкой фазе модельных сточных вод (рисунок 3).

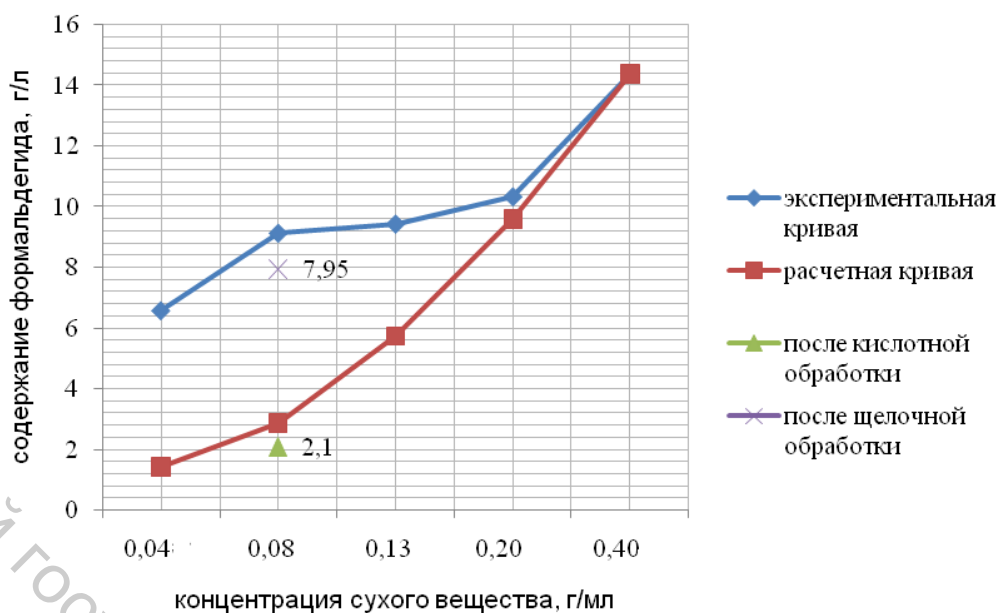


Рисунок 2 – Зависимость содержания свободного формальдегида от концентрации сухого вещества в пробе

Расчетная кривая, представленная на рисунке 3, построена исходя из того, что весь свободный формальдегид и ионы аммония, которые содержатся в смоле, при растворении полностью переходят в раствор. Наиболее близка экспериментальная кривая к расчетной в области высоких концентраций сухого вещества в модельных сточных водах. Прослеживается тенденция снижения содержания свободного формальдегида как после щелочной, так и после кислотной обработки модельных сточных вод, но после щелочной обработки это снижение не столь значительно. Это связано с тем, что при низком значении pH преобладает реакция конденсации формальдегида и карбамида.

Несовпадение расчетной и экспериментальной кривой в области низких концентраций сухого вещества в пробе, то есть в более разбавленных растворах, свидетельствует о гидролизе продуктов конденсации формальдегида и карбамида.

О преобладании процессов конденсации при снижении значения pH модельных сточной воды свидетельствуют результаты измерений, представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты кислотной обработки проб

Показатель	pH раствора после обработки серной кислотой					
	7,2*	2,7	2,4	1,9	1,6	1,4
Доля осадка от общего объема пробы, %	5,5	15,4	55,9	61,0	88,2	92,6
Удельный объем осадка, см <sup>3</sup> /г сухого вещества	0,69	1,90	6,89	7,53	10,88	11,42

\* – без обработки.

Как видно из таблицы 3, с уменьшением значения pH объем осадка увеличивается, значит происходит интенсификация процессов образования дисперсной фазы. Дисперсная фаза представлена продуктами конденсации моно-, ди- и три- метилолкарбамида. Элементный анализ состава дисперсной фазы показал наличие 35 % по массе азота, углерода – 31 %, кислорода – 28 % и водорода – 6 %.

Таким образом, на состав сточных вод и условия разделения фаз значительное влияние оказывает разбавление, время и рН, что нужно учитывать при выборе режима промывки оборудования и режима отведения сточных вод.

Осадок характеризуется высоким содержанием азота, и после проведения соответствующих испытаний может использоваться в качестве азотсодержащего удобрения.

#### Список использованных источников.

1. Огородников, С. К. Формальдегид / С. К. Огородников. – Ленинград : Химия, 1984. – 280 с.
2. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – Москва : Химия, 1989. – 228 с.

*Статья поступила в редакцию 21.02.2013.*

#### **Выходные данные**

---

Дубина, А. В. Обезвреживание формальдегидсодержащих сточных вод деревообрабатывающих производств / А. В. Дубина, В. Н. Марцунь // Вестник Витебского государственного технологического университета . – 2013. – № 24. – С. 103.