

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТЫ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

А. В. Дубина, В. Н. Марцуль

УДК 628.3:674.05

РЕФЕРАТ

ОЧИСТКА, СТОЧНЫЕ ВОДЫ, ФОРМАЛЬДЕГИД, КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИЕ ПРЕДПРИЯТИЯ

В статье экспериментально подтверждена возможность использования лигносульфонатов при очистке сточных вод, содержащих компоненты карбамидоформальдегидных смол. Представлены результаты исследований влияния дозы лигносульфонатов от массы смолы, содержащейся в сточной воде, на эффективность удаления формальдегида и водорастворимых олигомеров из сточных вод.

Тематика работы актуальна, поскольку в процессе эксплуатации и при промывке оборудования для приготовления, хранения и дозирования клеевых составов образуются высококонцентрированные сточные воды, содержащие компоненты карбамидоформальдегидных смол. Имеющейся в настоящее время информации о составе, условиях образования и хранения сточных вод недостаточно для выбора способа очистки и обезвреживания сточных вод.

ABSTRACT

CLEANING, TREATMENT, WASTE WATER, FORMALDEHYDE, UREA-FORMALDEHYDE RESIN, WOOD PROCESSING ENTERPRISES

The problem of selecting the effective methods for purifying the formaldehyde containing waste water is associated with an unstable composition, the deposition of condensates on the walls of containers and pipelines, changing the concentration of formaldehyde in the course of storage. The main reason for the difficulties associated with transportation and storage of waste water is determined by the content of water-soluble oligomers which may participate in the reactions of hydrolysis and polycondensation in aqueous solution. The maximum removal of water-soluble oligomers will simplify further purification and improve the operating conditions of the equipment. As a promising method for the removal of the aqueous phase oligomers formaldehyde resins can be regarded using of the compounds (polymers) capable to form insoluble products with them. Among the water-soluble polymers capable to form insoluble compounds with oligomers of urea-formaldehyde resins are of interest the lignosulfonic acid, which are the main component of large-tonnage by-product of sulphite pulp - technical lignosulfonates. In the technical lignosulfonates lignosulfonic acids are present as salts, preferably in the form of Na-salt.

На деревообрабатывающих предприятиях Республики Беларусь большинство клеевых составов, которые используются в производстве фанеры ДСП, МДФ, мебельных щитов и др., получают из карбамидо-формальдегидных смол. В связи с вводом в эксплуатацию в 2011–2015 гг. новых производственных мощностей прогнозируется значительное увеличение их потребления.

Для предприятий, где производятся и используются карбамидо-формальдегидные смолы (КФС), одной из проблем является очистка сточ-

ных вод, которые содержат продукты конденсации карбамида и формальдегида и свободный формальдегид.

Сточные воды, которые содержат остатки КФС, образуются в количестве до 26 м³ на 1000 м³ производимой продукции при промывке технологического оборудования и емкостей, используемых для производства, приготовления и применения клеевых составов.

Учитывая сложный состав сточных вод, характеризующийся содержанием дисперсной фазы и водорастворимых олигомеров, низкомо-

лекулярных соединений, очистка таких сточных вод с использованием традиционных способов (коагуляция, флокуляция, сорбция) не обеспечивает достижения показателей, установленных для сточных вод, отводимых в канализационные сети. В связи с этим сточные воды, как правило, не подвергаются очистке и после разбавления сбрасываются в канализацию.

Проблема выбора эффективных способов очистки данных сточных вод связана с нестабильным составом, отложением продуктов конденсации на стенках емкостей и трубопроводов, изменением концентрации формальдегида в процессе хранения.

Основная причина затруднений, связанных с транспортировкой и хранением сточных вод, обусловлена содержанием водорастворимых олигомеров, которые в водном растворе могут участвовать в реакциях поликонденсации и гидролиза. Максимальное удаление водорастворимых олигомеров позволит существенно упростить дальнейшую очистку и улучшить условия эксплуатации оборудования.

В качестве перспективного способа удаления из водной фазы олигомеров КФС может рассматриваться использование соединений (полимеров), способных образовывать с ними нерастворимые продукты.

Среди водорастворимых полимеров, способных образовывать нерастворимые соединения с олигомерами КФС, интерес представляют лигносульфоновые кислоты, которые являются основным компонентом многотоннажного побочного продукта производства сульфитной целлюлозы – технических лигносульфонатов. В технических лигносульфонатах лигносульфоновые кислоты присутствуют в виде солей, преимущественно в виде *Na*-соли.

Натриевые соли лигносульфоновых кислот полифункциональны и содержат метоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные группы, карбонильные, карбоксильные и сульфогруппы. Растворами кислот лигносульфонаты натрия легко переводятся в *H*-форму (лигносульфоновую кислоту) [1–3].

Лигносульфонаты являются сильными анионными полиэлектролитами, а олигомерные продукты конденсации КФС – слабыми полимерными основаниями. Исходя из этого можно

предположить, что они могут взаимодействовать с образованием нерастворимого интерполимерного комплекса и тем самым способствовать удалению КФС из сточных вод. Такое взаимодействие возможно по донорно-акцепторному механизму с участием гидрофильных функциональных групп лигносульфонатов и КФС. Учитывая полидисперсность лигносульфонатов, возможно образование комплексов типа олигомер-олигомер, олигомер-полимер.

Известно, что метоксильные группы, содержащиеся в лигносульфонатах, в определенных условиях способны взаимодействовать с формальдегидом, поэтому, помимо удаления олигомеров КФС при добавлении в сточные воды лигносульфонатов, возможно связывание свободного формальдегида [3].

Целью данной работы является определение возможности и оценка эффективности применения лигносульфонатов в процессе очистки сточных вод, содержащих КФС.

Объектом исследования были сточные воды, образующиеся после промывки технологического оборудования, используемого для приготовления клеевых составов из карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15, отобранные на ОАО «Мостовдрев» и ОАО «ФандОК». Состав сточных вод характеризовался концентрацией формальдегида – 1–5 г/дм³, химическим потреблением кислорода (ХПК) жидкой фазы – 15000–60000 мгО₂/дм³, сухим остатком – 50–80 г/дм³.

Учитывая, что в процессе хранения состав фаз, содержащихся в сточных водах, изменяется, то в исследованиях использовали водные растворы смолы КФ-МТ-15, состав которых полностью соответствовал составу сточных вод, образующихся в производственных условиях.

В работе использованы лигносульфонаты технические порошкообразные (ТУ 2455–002–00281039–2000) – порошок коричневого цвета. Содержание сухих веществ – 92,0 %, золы – 18,0 %, нерастворимых в воде веществ – 0,5 %, редуцирующих веществ – 10 %; значение pH 20 %-ного водного раствора – 4,5 %.

Концентрацию формальдегида определяли сульфитным методом с использованием БАТ-15 [4], значение pH растворов определяли на pH-метре pH-150, осадки отделяли на цен-

трифуге ОПн-8УХЛ4.2 при частоте 7000 мин⁻¹ в течение 5 мин.

Для образования нерастворимых комплексов типа олигомер-олигомер, олигомер-полимер необходимо соблюдать определенные соотношения между взаимодействующими полимерами в растворе.

Известно, что при использовании лигносульфонатов, для модификации КФС с целью снижения выделения формальдегида, их расход составлял до 20 % от массы смолы и соответствовал максимальной степени межмолекулярного взаимодействия между данными полимерами [5]. Поэтому в исследованиях соотношение масс КФС, содержащихся в сточных водах, и лигносульфонатов изменяли в диапазоне 0,05–0,2, что соответствует расходу 5–20 % лигносульфонатов от массы КФС.

Обработку сточных вод проводили в две стадии. На первой стадии в пробы сточных вод при перемешивании дозировали лигносульфонаты в количестве от 5 до 20 % от массы КФС. Лигносульфонаты вводили в сухом виде. После выдержки в течение 20 мин контролировали значение pH и определяли содержание формальдегида.

На второй стадии в пробы сточных вод, содержащие лигносульфонаты, добавляли концентрированную серную кислоту до pH = 2. После выдержки в течение 60 мин пробы центрифугировали и в фугате определяли содержание формальдегида. Для твердого осадка (кека) после сушки при температуре 105±2 °С определяли массу и снимали ИК-спектры. Используя данные о содержании КФС в сточной воде, дозе лигносульфонатов и массе высушенного осадка (кека) определяли степень взаимодействия КФС и лигносульфонатов. Аналогично с пробами сточных вод, в которые дозировали лигносульфонаты, обрабатывали пробу сточной воды, в которую они не вводились.

Как следует из экспериментальных данных, содержание формальдегида в жидкой фазе сточных вод уменьшается как после введения лигносульфонатов, так и после осаждения продуктов их взаимодействия с водорастворимыми олигомерами КФС.

Как видно из рисунка 1, добавление в сточную воду лигносульфонатов приводит к снижению содержания свободного формальдегида бо-

лее чем на 30 %. Значение pH сточной воды при этом находилось в диапазоне 5,0±0,2.

Снижение значения pH до 2, при добавлении серной кислоты, сопровождалось образованием дисперсной фазы и ее осаждением, которое было наиболее заметным в пробах с дозой лигносульфонатов более 10 %. В этих же пробах наблюдалось интенсивное хлопьеобразование. В контрольной пробе сточных вод и в пробе с дозой лигносульфонатов 5 % процесс образования новой фазы проходил по всему объему пробы. Дисперсная фаза осаждалась в течение 1 часа.

Как видно на рисунке 2, наибольшее снижение концентрации формальдегида достигается при дозе лигносульфонатов 15 % от массы КФС в сточной воде. В сравнении с контрольной пробой концентрация формальдегида снижается в 3 раза.

Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют, что при дозе лигносульфонатов 15 % от массы сточных вод происходит наиболее полное взаимодействие функциональных групп лигносульфонатов с формальдегидом и компонентами КФС и достигается наибольшее снижение концентрации формальдегида и водо-

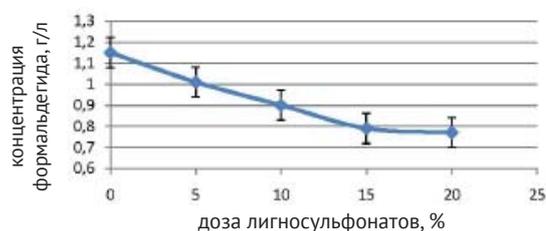


Рисунок 1 – Зависимость концентрации формальдегида от дозы ЛСГ на 1 стадии

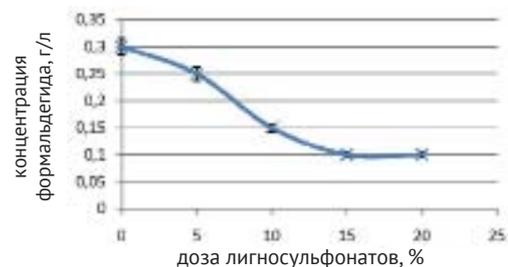


Рисунок 2 – Зависимость концентрации формальдегида от дозы лигносульфонатов после 2 стадии

растворимых олигомеров.

Данные, приведенные в таблице, подтверждают, что водорастворимые олигомеры и лигносульфонаты способны образовывать нерастворимый комплекс, который легко отделяется от воды и обезвоживается. Последнее, вероятнее всего, связано с тем, что в образовании комплекса участвуют гидрофильные группы КФС и лигносульфонатов, что подтверждается ИК-спектрами полученных осадков.

Анализ ИК-спектров осадков, полученных после центрифугирования, показал, что интенсивность полосы поглощения 1557 см^{-1} , которая характеризует деформационные колебания *N-H*, и полосы поглощения в области 3352 см^{-1} , которая характеризует валентные колебания *N-H* первичного амида, с увеличением дозы лигносульфонатов уменьшается. Также уменьшается интенсивность, относящаяся к валентным колебаниям *N-H* первичного амида, связанная водородной связью. Это можно объяснить участием сульфогрупп и аминогрупп в образовании межмолекулярных донорно-акцепторных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтверждена возможность использования лигносульфонатов при очистке сточных вод, содержащих компоненты КФС. Уменьшение содержания компонентов КФС в сточных водах достигается в основном за счет донорно-акцепторного взаимодействия между олигомерами карбамидоформальдегидных смол и лигносульфонатами. Установлено, что

максимальная степень очистки от формальдегида достигается при дозе лигносульфонатов 15 % от массы КФС, содержащейся в сточной воде, и составляет 91 %. При этом водорастворимые олигомеры КФС практически полностью переходят в осадок, который легко отделяется от сточной воды и обезвоживается.

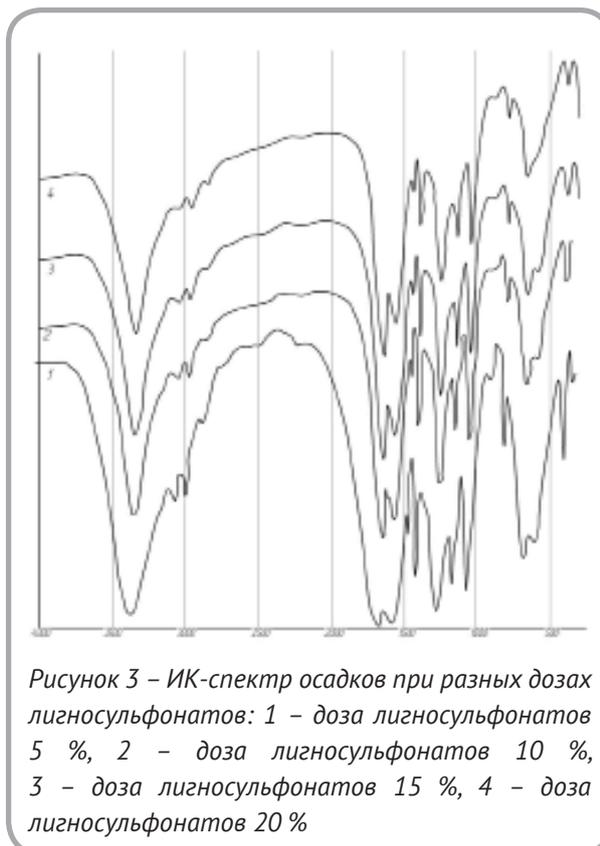


Рисунок 3 – ИК-спектр осадков при разных дозах лигносульфонатов: 1 – доза лигносульфонатов 5 %, 2 – доза лигносульфонатов 10 %, 3 – доза лигносульфонатов 15 %, 4 – доза лигносульфонатов 20 %

Таблица 1 – Результаты определения сухого остатка и массы осадков при разных дозах ЛГС

Доза лигносульфонатов, % от массы КФС в сточной воде	Отношение массы осадка к массе лигносульфонатов и КФС в сточной воде (по абс. сух вещ.), %	Влажность осадка, %
0	86,0	69,5
5	86,6	67,0
10	91,0	65,0
15	96,8	63,5
20	97,4	64,0

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Доронин, Ю.Г., Мирошниченко, С.Н., Свиткина, М.М. (1987), *Синтетические смолы в деревообработке*, Москва, 224 с.
2. Анохин, А.Е. (1992), *Сбор и утилизация формальдегидсодержащих жидких стоков: обзорная информация*, Москва, 34 с.
3. Barbusiński, K. (2005), Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 14, No. 1. pp. 11–16.

REFERENCES

1. Dorohin, U.G., Miroshnichenko, S.H., Svitkina M.M. (1987), *Sinteticheskie smoly d derevoobrabotke* [Synthetic pitches in a woodworking], Moscow, 224 p.
2. Anohin, A.E. (1992), *Sbor i utilizaciya formal'degidsoderzhachih zhidkih stokov: obzornaya informaciya* [Collecting and utilization formaldegidsoderzhachikh of liquid drains: survey information], Moscow, Vol. 6, 34 c.
3. Barbusiński, K. (2005), Toxicity of Industrial Wastewater Treated by Fenton's Reagent, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 14, No. 1. pp. 11–16.

Статья поступила в редакцию 03. 11. 2014 г.