

УДК 628.34

Альамі Д.А.М., Булавін В.І., Гуріна Г.І.

ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ЛАКОФАРБОВИХ ВИРОБНИЦТВ ВІД ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Вступ. Очищення й утилізація стічних вод є актуальною екологічною проблемою для ряду промислових виробництв як у природоохоронному, так і в техніко-економічних і технологічних аспектах. Застосовувані в даний час методи очищення води часто не забезпечують повноцінне очищення та не задовольняють сучасним екологічним вимогам. На лакофарбових виробництвах формальдегідвмісні стічні води (ФСВ) утворюються головним чином як відхід при виробництві продуктів конденсації фенолу, сечовини або меламіну з формальдегідом.

Фенолоформальдегідні смоли являють собою продукти поліконденсації фенолу з формальдегідом. Сечовино-формальдегідні смоли, модифіковані бутиловим спиртом, використовують для одержання сечовино-алкідних лакофарбових матеріалів. Меламіно-формальдегідні смоли, модифіковані спиртами є основою меламіно-алкідних лаків. Сечовино- і меламіно-формальдегідні лакофарбові матеріали одержують при реакції сечовино- або меламіно-формальдегідних смол з бутиловим спиртом.

ФСВ лакофарбових виробництв являють собою складні багатокomпонентні утворення, забруднені органічними й неорганічними речовинами, які можуть перебувати в розчиненому, колоїдному та грубодисперсному стані й можуть містити масову концентрацію формальдегіду 50–3000 мг/дм³. У табл. 1 наведено дані про кількість стічних вод та кількість формальдегіду, що містяться в них при виробництві лакофарбових матеріалів.

Таблиця 1 – Вміст формальдегіду у стічних водах виробництва лакофарбових матеріалів

Назва продукту	Кількість стічної води на 1 т продукції, м ³	Кількість формальдегіду у стічній воді на 1 т продукту, кг
Смола 241	0,75	57,5
Смола 101К	9	25
Смола К-212-01	0,7	24
Резольна смола	1	8,7

Гранично допустима концентрація (ГДК) формальдегіду у водоймищах рибогосподарського призначення становить 0,25 мг/дм³ [1], тому перед скиданням у каналізацію ФСВ мають бути глибоко очищені.

Для глибокої очистки води від формальдегіду найчастіше застосовують біохімічне окиснення. Цей процес потребує будівництва значних за розмірами та вартістю споруд, тому затрати окупаються тільки за умови обробки значних кількостей води. Для глибокої очистки незначних кількостей стічної води від формальдегіду наразі застосовують доволі нерентабельні методи, засновані на додаванні сильних окисників у систему (пероксид водню, перманганат калію та ін.) або окиснення киснем за умов

підвищеної температури та тиску (значні експлуатаційні затрати). Застосування реагентних методів має такі вади, як значні затрати на транспортування, зберігання та дозування реагентів, не враховуючи зазвичай високу вартість.

У даній роботі авторами запропоновано удосконалену технологію знешкодження ФСВ, засновану на каталітичному окисненні формальдегіду киснем повітря за м'яких умов, що досягається шляхом активації процесу додаванням пероксиду водню.

Огляд існуючих методів знешкодження ФСВ. До традиційних методів очищення стічних вод (СВ) відносять біологічні, хімічні й фізико-хімічні. Біологічній обробці піддають розведені СВ із концентраціями формальдегіду 800–1500 мг/дм³ [2]. Але цей процес непридатний при високих концентраціях формальдегіду, які є токсичними для переробних мікроорганізмів та потребує будівництва значних за розмірами та вартістю споруд. Серед фізико-хімічних і хімічних методів найбільше практичне застосування одержали термічні (спалювання), окисні й сорбційні методи, а також методи конденсації формальдегіду з лужним реагентом. Некаталітичне спалювання застосовне тільки у випадку висококонцентрованих СВ (від 15 % формальдегіду) [3]. При використанні в окисних методах екологічно небезпечних окиснювачів виникає питання про відділення відновленої форми окиснювача від СВ. Застосування багатьох окиснювачів також лімітоване високою вартістю й можливістю утвору вторинних токсичних продуктів взаємодії. Сорбційні методи вільні від вищевказаних недоліків, але ефективні лише у вузькому концентраційному діапазоні (300–400 мг/дм³ формальдегіду) та вимагають регенерації чи утилізації використаного адсорбенту [3, 4].

Більш досконалішими є методи, засновані на каталітичному мокрому окисненні (КМО) [5]. Загальна технологічна схема очистки стічних вод методом КМО виглядає наступним чином [6]. Стічну воду змішують із повітрям, що нагнітають компресором та насосом подають у теплообмінник. У теплообміннику суміш нагрівається за рахунок тепла очищеної води, що відходить. Далі вона поступає у піч для нагрівання до необхідної температури, а далі у реактор, у якому власне й перебігає екзотермічний процес окиснення. Воду та продукти окиснення (пар, гази, зола) із реактора подають у сепаратор, де проходить процес відділення газів від рідини. Газоподібні продукти направляють на утилізацію тепла, а воду та золу – у теплообмінник, у якому вони віддають своє тепло суміші стічної води із повітрям. При достатньо високій концентрації органічних речовин у стічній воді, внаслідок виділення значної кількості теплоти необхідність підігріву води у теплообміннику та печі відпадає, окрім початкового прогріву для пуску. Таким чином, збільшення концентрації органічних домішок у воді підвищує економічну ефективність процесу КМО. Метод каталітичного мокрого окиснення киснем не потребує значних реагентних затрат, але виникають експлуатаційні затрати, пов'язані із використанням апаратури для високого тиску та значні витрати електроенергії на нагрівання води. Тому найбільш економічно привабливим шляхом є зменшення експлуатаційних затрат процесу каталітичного мокрого окиснення киснем. Ця мета може бути досягнута шляхом заміни стисненого кисню повітрям, пониженням тиску та температури процесу, що передбачає застосування ефективного каталізатору.

Удосконалені процеси окиснення (УПО) перебігають при умовах, близьких до нормальних й включають утвор гідроксильних радикалів [7]. Гідроксильні радикали – потужні неселективні окисники, що окиснюють формальдегід до CO₂ і H₂O. У якості окиснювачів в УПО застосовують озон, пероксид водню й кисень, дію яких нерідко по-

єднують із ультрафіолетовим опроміненням, додаванням каталізатора або проведенням у надкритичних умовах. У деяких методах (фотоліз, електрохімічне окиснення, ультразвукові технології) окиснювач утворюється в результаті фізичного впливу на розчин. Значними перевагами методів УПО в порівнянні із традиційними є повне руйнування формальдегіду до нешкідливих CO_2 і H_2O з низькими енергетичними витратами й високим ступенем перетворення [8]. При цьому використовується екологічно безпечні окиснювачі, що не утворюють побічних продуктів і не потребують наступного виділення з розчину, так як можуть бути легко зруйновані.

На сьогоднішній день для очищення стічних вод від формальдегіду досить широко застосовується альдольна конденсація формальдегіду в присутності вапняного молока при температурі 80–95 °С [9]. Кінцевим продуктом конденсації є суміш цукрів. Однак очищення стічних вод від формальдегіду альдольною конденсацією не дозволяє повністю вилучити з води формальдегід і супутні йому сполуки (метанол, мурашину кислоту, смоли і т.д.). Ступінь очищення при використанні даного методу становить близько 80 % для стічних вод середньої концентрації, очищена вода має рН = 9,0–11,0 і ХСК у діапазоні 2000–10000 мг O_2 /дм³. Такі високі показники не дозволяють використовувати оброблену воду в системах оборотного водопостачання чи навіть скидати її у каналізацію без додаткового очищення.

Теоретичне та експериментальне обґрунтування технології. Вибір окисника для очистки стічних вод визначається економічними показниками і залежить від їх кількості, складу та бажаного ступеня очистки. Перевагу віддають реакціям, що не призводять до виникнення небажаних вторинних продуктів. При цьому окисник повинен бути таким, що виключає перехід формальдегіду (ФА) в інші важкоокиснювані форми (уротропін, метанол, низькомолекулярні цукри), оскільки при переході формальдегіду в ці форми, хімічне споживання кисню (ХСК) СВ не змінюється й вода не може вважатися очищеною. Використання перманганату калію, біхромату калію, чи нітрату натрію не є доцільним, так як з'являється необхідність вилучати надлишок окисників та продукти їх відновлення, що теж є небезпечними.

Для прогнозу практичної доцільності використання різних окисників формальдегіду було зіставлено питомі норми витрати по кожному окиснювачу без врахування інших забруднюючих речовин, що можуть міститися у СВ (таблиця 2).

Таблиця 2 – Норми витрати реагентів при окисненні 1 кг формальдегіду, кг/кг

Окисник	Витрати окисника, кг/кг
Cl_2	4,7
NaClO	5,0
CaClO_2	7,4
O_2	1,1
O_3	1,1
H_2O_2	2,3

Аналіз даних таблиці показує, що для окиснення формальдегіду найбільш доцільно використовувати реакції з киснем та озоном, оскільки вони характеризуються

найменшими витратами. Якщо в якості окисників використовувати кисень повітря яке нагнічують компресором, чи озон який можна безпосередньо отримати у озонаторі, то зникає також потреба у закупівлі реагентів. Слід відзначити, що пероксид водню теж характеризується порівняно невеликими питомими витратами.

Каталітичне окиснення забруднювачів киснем повітря протікає по вільнорадикальному ланцюговому механізму [10]. Як правило, у кінетиці вільнорадикальних процесів велике значення має індукційний період – проміжок часу, необхідний для генерації мінімальної початкової кількості вільних радикалів для запуску процесу. Протягом індукційного періоду зміни концентрацій органічних речовин практично не відбувається. З моменту досягнення певної критичної концентрації вільних радикалів починаються швидкі реакції росту ланцюга. Тривалість індукційного періоду залежить від концентрації каталізатора й кисню, температури, кислотності й складу середовища.

Враховуючи вільнорадикальну природу процесу каталітичного мокрого окиснення, ми зважили доцільним використовувати пероксид водню як ініціатор, що дозволяє зменшити індукційний період. Результати проведених експериментів по окисненню формальдегіду киснем повітря у присутності промотованого сріблом мангано-церієвого оксидного каталізатора (МЦОК), показали, що додавання 10 % від стехіометричної кількості пероксиду водню дозволяє усунути індукційний період реакції. Також було помічено значне зменшення часу, необхідного для досягнення необхідного ступеня очищення води від формальдегіду (рис. 1).

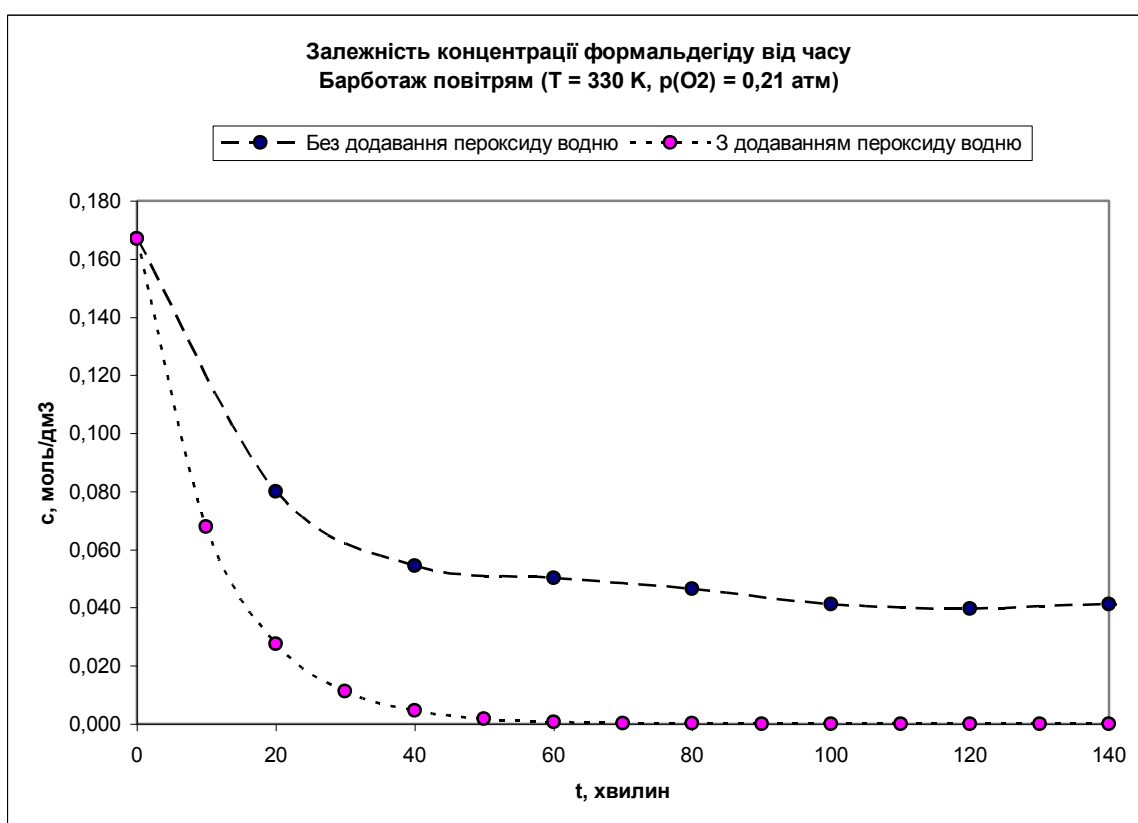
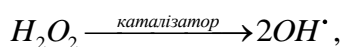


Рисунок 1 – Каталітичне окиснення формальдегіду киснем повітря в умовах наявності та відсутності пероксиду водню

Використання пероксиду водню з одночасним створенням лужного середовища дозволяє ще в більшій мірі прискорити реакцію окиснення формальдегіду. Це поясню-

ється каталітичним розкладанням пероксиду водню в лужному середовищі з утвором гідроксильних радикалів,



які проявляють дуже високу окисну активність.

Таким чином, пероксид водню бере участь у генерації гідроксил-радикалів, після чого ланцюг продовжується на кисні. Ініціювання радикалів відбувається як при каталітичному розкладанні H_2O_2 , так і при розпаді пероксиду водню в лужному середовищі.

У даній роботі вивчена можливість удосконалення процесу каталітичного мокрого окиснення формальдегіду. Процес знешкодження проводився з барботуванням повітря в стічну воду, у яку попередньо було додано певну кількість гідроксиду кальцію (вапна) та пероксиду водню. Для інтенсифікації процесу використовувався МЦОК. Попередні дослідження можливості окиснення формальдегіду в присутності гідроксиду кальцію були здійснені на модельній стічній воді з масовим змістом формальдегіду 0,5 %. Результати експериментів по знешкодженню формальдегідвмісних стічних вод наведені на рис. 2. Масова частка каталізатора в розчині становить 0,05 %, масова частка пероксиду водню – 0,1 %, масова частка вапна – 5 %.

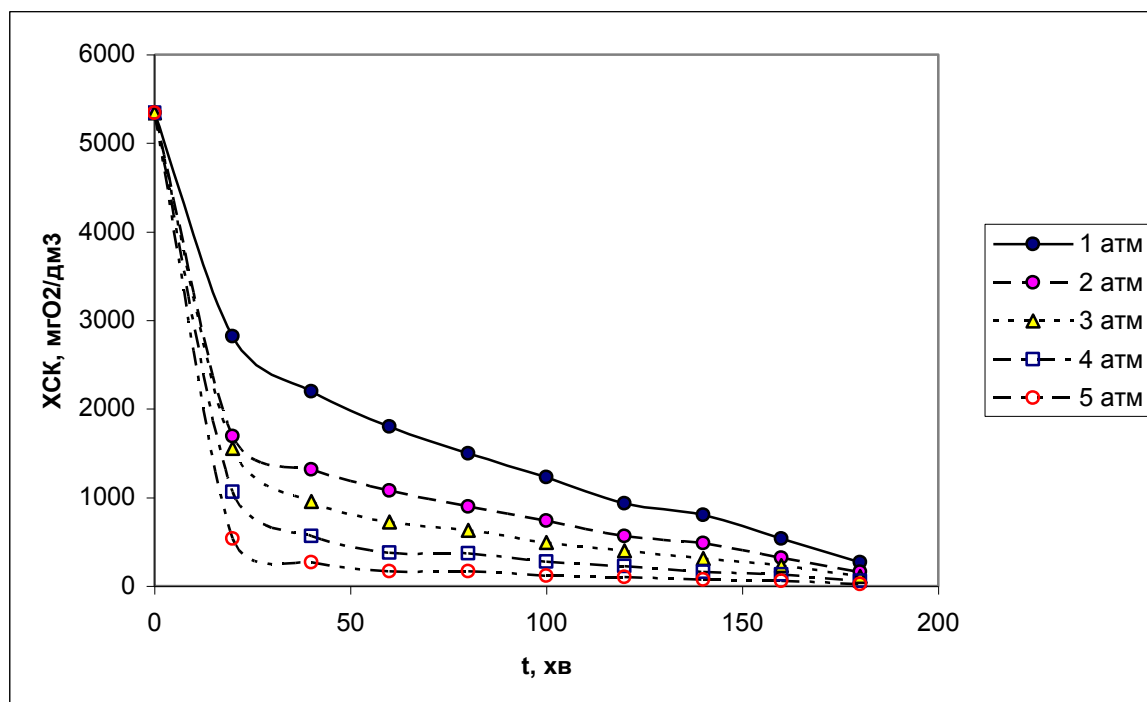


Рисунок 2 – Залежність ХСК ФСВ від часу при температурі 60 °C і різному тиску

З рис. 2 також можна помітити, що підвищення тиску повітря прискорює знешкодження. Для подальшого прояснення впливу тиску на повноту протікання процесу окиснення на діаграмі (рис. 3) наведені дані ХСК знешкоджуваної стічної води залежно від тиску повітря через 3 години від початку експерименту.

При підвищенні тиску повітря до 5 атмосфер (що еквівалентно парціальному тиску кисню в 1 атмосферу) ХСК розчину через 3 години відповідає значенню нижче гра-

нично допустимої концентрації (рис. 3). Таким чином, вода була очищена від органічних забруднювачів. Але у процесі у стічну воду було введено значну кількість вапна, тому виникає проблема видалення вапна із води. Враховуючи, що продування вуглекислого газу через розчин вапна призводить до випадіння осаду карбонату кальцію, який легко відділити від води, було проведено додаткові експерименти з видалення гідроксиду кальцію із розчину. Оскільки карбонат кальцію є гідрофільною речовиною, він може адсорбувати гідрофільний формальдегід із водних розчинів, тому було проведено експерименти з виявлення можливості додаткової очистки води адсорбцією.

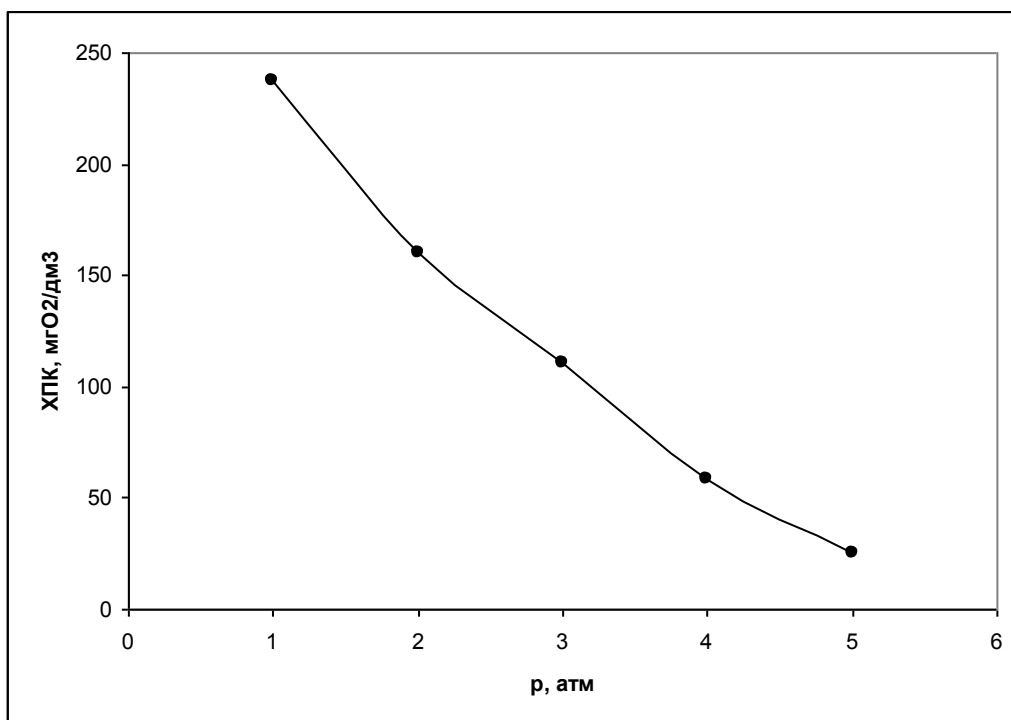


Рисунок 3 – Залежність ХСК ФСВ від тиску повітря

Дослідження адсорбції формальдегіду на природному й синтетичному карбонаті кальцію були здійснені на модельній стічній воді з масовим змістом формальдегіду 0,5 %. Експеримент полягав у додаванні наважки адсорбенту у водяний розчин формальдегіду з періодичним відбором проб для аналізу. Усі досліди здійснювали при температурі 20 °С і постійному інтенсивному перемішуванні. Співвідношення маси розчину до маси адсорбенту для всіх досвідів становить 1/20. Аналіз залишкового формальдегіду здійснювали по стандартній сульфитній методиці. Процес адсорбції вважали завершеним, коли концентрація формальдегіду в розчині переставала змінюватися.

Для дослідження адсорбції формальдегіду на природному карбонаті кальцію використовували попередньо просушену до постійної маси тонкодисперсну крейду. Було встановлено, що в такий спосіб адсорбується 12,5 % формальдегіду з розчину (рис. 4).

Синтетичний карбонат кальцію одержували в такий спосіб. У водяному розчині формальдегіду розчиняли наважку гідроксиду кальцію. Через отриманий розчин барботували вуглекислий газ до повного перетворення гідроксиду кальцію в карбонат. Процес контролювали за значенням рН розчину. Зниження концентрації формальдегіду склало 21,4 % (рис. 4).

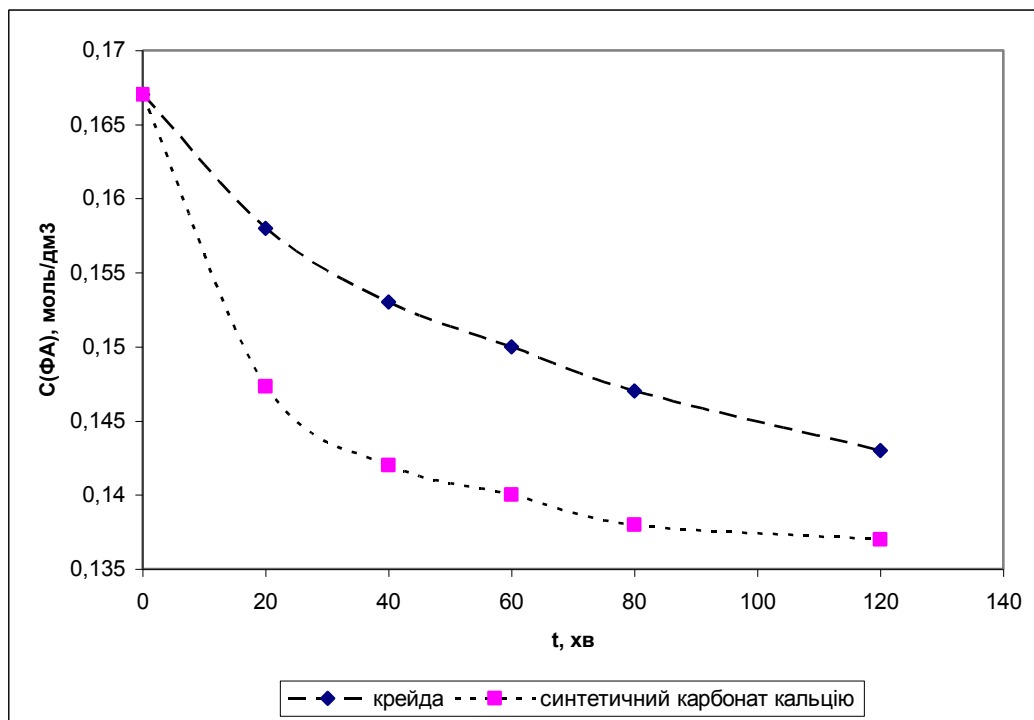


Рисунок 4 – Адсорбція формальдегіду на крейді та синтетичному карбонаті кальцію

При вилученні формальдегіду зі стоків важливе місце приділяється проблемі регенерації або утилізації відпрацьованого сорбенту. Для регенерації нами запропоновано робити прожарювання карбонату кальцію в струмі повітря. При цьому відбувається згоряння адсорбованого формальдегіду й розкладання карбонату кальцію до оксиду, який повертається назад у технологічний процес.

Для вирішення проблеми комплексного використання реагентів та мінімізації енергетичних витрат, авторами запропоновано наступну технологічну схему очистки ФСВ (рис. 5). Стічні води із бака-усереднювача (1) надходять у змішувальний бак (3), де змішується певними кількостями оксиду кальцію, пероксиду водню та каталізатора, що надходять із баків-дозаторів (5), (2) та (6) відповідно. Далі суміш через теплообмінник (7) подається у реактор каталітичного окиснення (8), де під тиском та підвищеною температурою окиснюється киснем повітря, яке нагнітається компресором (15). Із реактора каталітичного окиснення суміш проходить через теплообмінник (7) та надходить до гідроциклону (14), де розділяється на рідку та тверду фракцію. Рідка фракція містить гідроксид кальцію та залишки органічних речовин, а тверда – карбонат кальцію та каталізатор. Каталізатор надходить до реактора регенерації каталізатора (9), де прожарюється при продуванні повітря. Карбонат кальцію далі потрапляє до реактора регенерації оксиду кальцію (11), де прожарюється під потоком повітря. Тверда фракція надходить до сепаратора (12), де розділяється на карбонат кальцію та каталізатор. Рідка фракція далі надходить до реактора насичення вуглекислим газом (13), який разом із повітрям надходить із реактора регенерації оксиду кальцію. У реакторі насичення вуглекислим газом утворюється твердий карбонат кальцію, що відділяється від рідини на гідроциклоні (10) та знову надходить у реактор регенерації оксиду кальцію. Рідина, що виходить із циклону (10) перевіряється на відповідність санітарно-гігієнічним нормам та зливається у каналізацію.

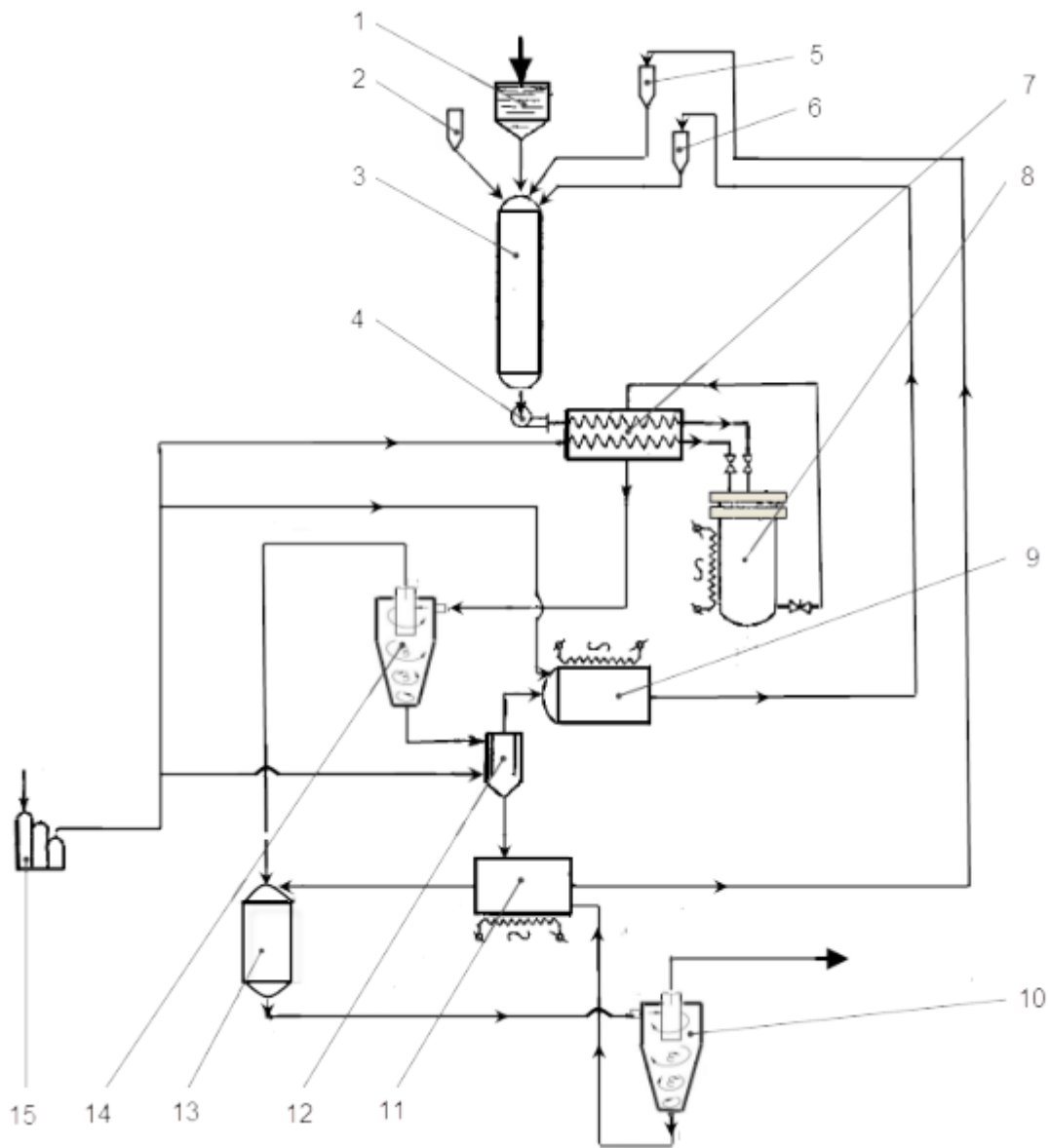


Рисунок 5 – Технологічна схема знешкодження ФСВ

- 1 – бак-усереднювач; 2 – бак-дозатор для пероксиду водню; 3 – змішувальний бак; 4 – насос;
 5 – бак-дозатор для оксиду кальцію; 6 – бак-дозатор для каталізатора; 7 – теплообмінник;
 8 – реактор каталітичного окиснення; 9 – реактор регенерації каталізатора; 10 – гідроциклон;
 11 – реактор регенерації оксиду кальцію; 12 – сепаратор; 13 – реактор насичення вуглекислим газом; 14 – гідроциклон; 15 – компресор

Головним критерієм оцінки ефективності роботи установок знешкодження промислових відходів є вміст токсичних речовин у продуктах, що надходять після процесу знешкодження у атмосферу чи водойми. Кінцевий вміст шкідливих речовин не повинен перевищувати їх ГДК. На практиці ефективність роботи апаратів знешкодження визначають за формулами, що зазвичай використовують для оцінки ефективності технологічних процесів, а саме

$$\eta = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100, \quad (1)$$

де C_n та C_k – початкова та кінцева концентрації контрольованої речовини.

Так як кінцева концентрація речовини сама собою не визначає небезпечність продуктів, ефективність систем знешкодження відходів виражають через коефіцієнт санітарної ефективності

$$\eta_c = \frac{\eta}{B}, \quad (2)$$

де B – критерій небезпечності, що визначається як відношення кінцевої концентрації шкідливої речовини до значення його гранично допустимої концентрації [6].

Тоді залежність коефіцієнту санітарної ефективності від часу перебування реагентів у барботажному реакторі окиснення формальдегіду виражається рівнянням

$$\eta_c = \frac{8,3 \cdot 10^{-6} (C_0 - C_t)}{C_0 C_t} \cdot 100, \quad (3)$$

де коефіцієнт $8,3 \cdot 10^{-6}$ відповідає значенню ГДК формальдегіду, вираженому у молярній шкалі. Графічний результат розрахунку коефіцієнту санітарної ефективності за експериментальними даними наведено на рис. 6.

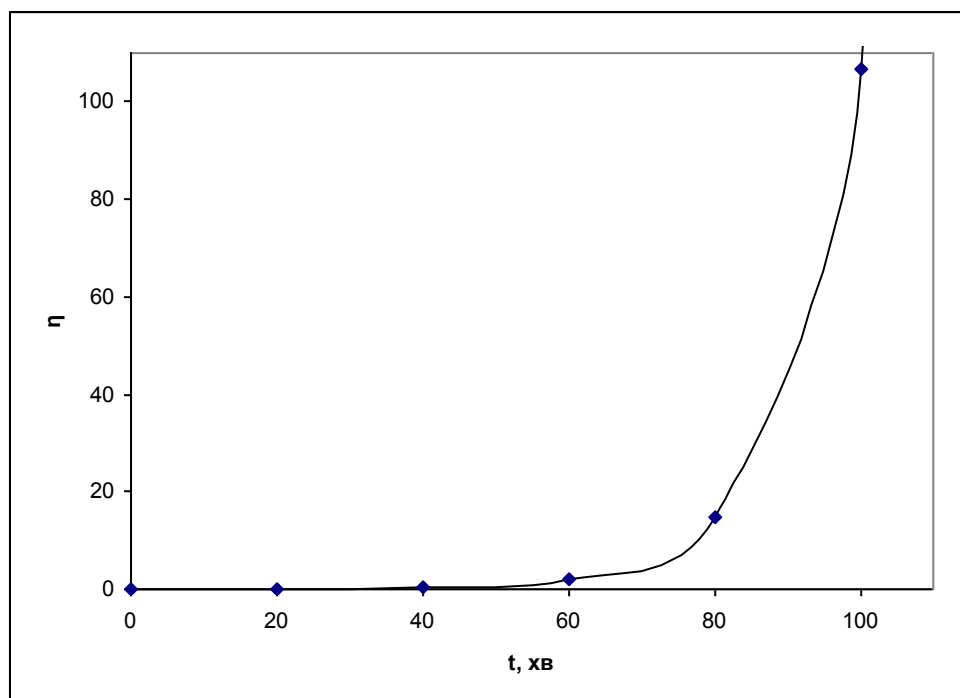


Рисунок 6 – Залежність коефіцієнту санітарної ефективності від часу перебування реагентів у барботажному реакторі

Таким чином, 100 хвилин є достатнім часом реакції, що забезпечує повну санітарну ефективність методу.

Розроблена технологія має ряд переваг:

- забезпечення очищення до необхідного ступеня чистоти (з можливістю повторення циклу «адсорбція – регенерація»);
- зниження споживання вихідної сировини за рахунок повернення оксиду кальцію в процес;
- система екологічно чиста й не завдає шкоди навколишньому середовищу;
- виключена стадія нейтралізації лужних стоків від надлишкового гідроксиду кальцію, що знижує витрати на закупівлю реагенту;
- схема дозволяє провести реконструкцію існуючих виробництв на малих площах, забезпечити екологічність і виробничу безпеку.

Висновки. У даній роботі вивчена можливість удосконалення процесу каталітичного мокрогено окиснення формальдегіду. Встановлено, що додавання вапна та пероксиду водню дозволяє у значній мірі прискорити процес знешкодження стічних вод. Запропоновано технологічну схему ефективного знешкодження стічних вод від формальдегіду. Матеріали досліджень можуть бути покладені в основу проектування промислових установок глибокої очистки стічних вод від формальдегіду.

Позначення. ФСВ – формальдегідвмісні стічні води; СВ – стічні води; ФА – формальдегід; ГДК – гранично допустима концентрація; ХСК – хімічне споживання кисню; КМО – каталітичне мокре окиснення; МЦОК – мангано-церієвий змішаноксидний каталізатор; УПО – удосконалені процеси окиснення.

Література

1. Беспмятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспмятнов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. Moussavi G. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using $O_3/MgO/H_2O_2$ process integrated with the biological treatment / G. Moussavi, A. Yazdanbakhsh, M. Heidarizad // Journal of Hazardous Materials.– 2009.– Vol. 171,– P. 907–913.
3. Bhargava S. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation / S. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – Vol. 45, – P. 1221–1258.
4. Matatov-Meytal Y.I. Catalytic Abatement of Water Pollutants / Y.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1998. – Vol. 37, № 2. – P. 309–326.
5. Levec J. Catalytic wet-air oxidation processes: A review / J. Levec, A. Pintar // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 124, – P. 172–184.
6. Термические методы обезвреживания промышленных отходов / Г.П. Беспмятнов – Л.: Химия, 1969. – 111 с.
7. Poyatos J. M. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art / J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija et al.] // Water, Air & Soil Pollution. – 2010. – Vol. 205, № 1. – P. 187–204.
8. Guimarães J. R. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes / [J.R. Guimarães, C.R. Turato Farah, M.G. Maniero et al.] // Journal of Environmental Management. – 2012. – Vol. 107. – P. 96–101.

9. Комонова А.А. Очистка производственных сточных вод от формальдегида методом альдольной конденсации / А.А. Комонова, В.С. Пискарева // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 1982. – Т. 6, – С. 20–25.

10. Debellefontaine H. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe / H. Debellefontaine, J.N. Foussard // *Waste Management*. – 2000. – Vol. 20, № 1. – P. 15–25.

УДК 628.34

Альами Д.А.М., Булавин В.И., Гурина Г.И.

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Усовершенствован процесс каталитического мокрого окисления формальдегида сточных вод кислородом воздуха. Повышение степени очистки достигнуто использованием эффективного катализатора и комбинированным воздействием пероксида водорода и гидроксида кальция на скорость реакции окисления с дальнейшей адсорбцией остаточного формальдегида на карбонате кальция. Предложена технологическая схема для промышленного внедрения процесса очистки формальдегидсодержащих сточных вод.

Alami D.A.M., Bulavin V.I., Gurina G.I.

THE TECHNOLOGY OF TREATMENT PAINT AND VARNISH MANUFACTURE WASTEWATERS FROM FORMALDEHYDE

The process of catalytic wet air oxidation of formaldehyde was improved. The increasing of purification degree was attained by effective catalyst using and combined action of hydrogen peroxide and calcium hydroxide on reaction rate with further adsorption of residual formaldehyde on calcium carbonate. The process flowsheet for industrial implementation of formaldehyde-containing wastewaters was proposed.