

УДК 628.351

І.М. ТАВАРТКІЛАДЗЕ, доктор технічних наук

О.В. ЗАМОГИЛЬНА, магістр

О.А. КОВАЛЬ, магістр

Київський національний університет будівництва та архітектури

ПОПЕРЕДНЯ ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД ВІД ВИРОБНИЦТВА ПЛИТ МДФ

Показано головну відмінність складу стічних вод від виготовлення плит МДФ в порівнянні із іншими подібними виробництвами. Проаналізовано дані літературних джерел з проблем очистки стічних вод деревообробної галузі. Запропоновано технологічну схему очистки із врахуванням специфіки складу стічних.

Ключові слова: плити МДФ, смоли природні, смоли синтетичні, біохімічне окислення, електрокоагуляція, коагулянт, цеолітовий фільтр, усереднювач.

Показано основное отличие состава сточных вод от изготовления плит МДФ в сравнении с другими подобными производствами. Проанализированы литературные данные по проблемам очистки сточных вод деревообрабатывающей отрасли. Предложена технологическая схема очистки с учетом специфики состава сточных вод.

Ключевые слова: плиты МДФ, смолы природные, смолы синтетические, биохимическое окисление, электрокоагуляция, коагулянт, цеолитовый фильтр, усреднитель.

The article shows the main difference between the composition of wastewater from the manufacture of MDF and another similar industries. Analyzed data from literature on the problems of wastewater treatment in the woodworking industry. Proposed the technological scheme of treatment, considering the specific character of wastewater.

Keywords: MDF, natural resins, synthetic resins, biochemical oxidation, electrocoagulation, the coagulant, zeolite filter, «averaging» tank.

В зв'язку з прагненням України досягти європейського рівня життя виробнича сфера країни вдосконалює вже існуючі та впроваджує нові технології виробництва для забезпечення населення продуктом, який не поступається якістю зарубіжним аналогам, а використання місцевої сировини

дає можливість знизити собівартість продукції, що в свою чергу, підвищує попит серед населення.

Як приклад, наприкінці 2010 року в м. Коростень Житомирської області розпочав свою роботу перший в Україні завод по виготовленню МДФ плит (від англійської назви Medium Density Fiberboard – деревоволокниста плита середньої щільності), що стало викликом для інших подібних підприємств, які використовують старі, малоефективні технології виготовлення продукції.

Волокнисті плити однорідної товщини типу МДФ виробляються із дрібної деревної тирси, для якої використовується призначений на вирубку ліс і відходи деревообробки, що перемелюються у невеликі кубики (чіпси). Цю сировину обробляють парою під високим тиском і далі посилають на обертові диски дефібрера (терткової машини). Перетертий матеріал надходить на просушування та подальше склеювання.

Однією із суттєвих особливостей даного виробництва є використання в якості сировини не листяних, а хвойних порід дерев (що дуже поширені в даній місцевості), які містять в своєму складі природні смолисті речовини (каніфоль).

Природні натуральні смоли є продуктами життєдіяльності відповідних рослин, накопичуються в каналах їх стовбурів та корінні і характеризуються специфічними властивостями, зокрема являють собою склоподібні речовини; плавляться при нагріванні; не розчинюються у воді, хоча розчинюються або набухають в органічних рідинах. До хімічного складу цих речовин входять, серед іншого, смоляні кислоти, одно- чи багатоатомні спирти, резиноли, ефіри смоляних кислот та ретинолів або одноатомних фенолів (танолів), інертні вуглеводні (резени).

В історичній практиці такі смоли видобували із рідин (бальзамів) типу акароїд, дамара, каніфоль, мастикс, сандарак, які виділяються на поверхні кори дерев самовільно або при її пошкодженні. Деякі смоли (копали, бурштин) видобувають із землі. До 30-х рр. ХХ ст. такі смоли були основними плівкоутворюючими для виробництва лакофарбних матеріалів і, крім того, використовувались як в'яжучі при виготовленні клеїв, сургачу, лінолеуму, полірувальних та шліфувальних паст, медичних пластирів, жувальних гумок, а також в якості апретів для текстилю та паперу. В сучасних технологіях ці смоли можуть замінюватися синтетичними полімерами. Промислове значення сьогодні мають, переважно, каніфоль, шелак та бурштин. [1].

Смоляні кислоти це ізомерні ненасичені трициклічні карбонові кислоти $C_{19}H_{29}COOH$, а також їх дигідро-, тетрагідро- та дегідроформи. В значній кількості вони містяться в живиці (60...65%), в таловій олії (30...60%) і в продукті їх переробки – каніфолі (80...95%).[1]

На заводі по виготовленню МДФ ці смоли в результаті взаємодії з речовинами, що використовуються в технологічному процесі (формальдегіди, парафін), утворюють стійку колоїдну систему. Оскільки раніше розроблені схеми очистки аналогічних промислових стічних вод [2,7] не забезпечують

необхідний ступінь очистки, виникла необхідність у пошуку більш ефективної, економічно доцільної технологічної схеми для очистки стічних вод саме заводу МДФ у м. Коростень.

Як було вказано вище, основною складовою забруднень стічних вод подібних виробництв є синтетичні (формальдегідні) смоли, які входять до складу в'язучих речовин, що використовуються в технології виготовлення плит. Синтетичні смоли відносяться до термореактивних олігомерів, які при твердінні утворюють неплавкі та нерозчинні продукти (синтетичні полімери). Фенолформальдегідні смоли є синтетичними реактопластами (терморектопластами), рідкими чи твердими олігомерними продуктами поліконденсації фенолу з формальдегідом в лужному чи кислому середовищі (бакеліти, новолакові та резольні смоли), що, відповідно, впливає на їх властивості. Використовуються вони, в тому числі, в якості в'язучого компонента у виробництві прес-композицій з різними наповнювачами (целюлоза, скловолокно, деревинна мука, деревоволокнисті та деревостружкові плити), клеїв, засобів для просочування чи заливання при виробництві фанери, тканинних та наповнених волокном матеріалів тощо. Вони розчинюються у водних комплексах лугів та полярних речовинах, а після тверднення перетворюються в густозшиті полімери аморфної мікрогетерогенної структури [1].

Із специфічних властивостей вказаних матеріалів відзначимо механічну стійкість, міцність, корозійну протидію, високі електроізоляційні характеристики, гарну розчинність в аліфатичних та ароматичних вуглеводнях та хлорвмісних речовинах.

Таким чином, в даних стічних водах присутні як природні (із сировини), так і синтетичні (із добавок, що використовуються при виготовленні плит) смоли, що викликає труднощі при їх видаленні зі стоків. Тому перед авторами повстала задача з пошуку ефективних методів очистки даних стічних вод.

Далі наведено огляд інформації щодо різних технологічних підходів до вирішення проблеми очистки стічних вод деревообробних заводів в науково-дослідних та промислових організаціях бувшого СРСР [2,7].

Дослідження, які проводились на заводі ДВП Алітуського ДСК, переважно полягали у зменшенні питомого водоспоживання [2]. Стічні води було розділено на два потоки (див. табл. 1): підсіточні води, які утворюються при відливі та віджимі деревинного килиму, та підпресові води від пресування волокнистих плит. Підсіточні води містять дрібне волокно, продукти гідролізу деревини та хімічні реагенти, що використовуються при формуванні плит. Підпресові води крім того забруднені обпаленим волокном та змащувальними матеріалами, що використовуються при пресуванні.

Отримані дані досліджень процесу біосорбції при високих дозах активного мулу дозволяють вважати цей метод ефективним для досить глибокої попередньої очистки стічних вод виробництва ДВП [2].

Характеристика стічних вод заводу ДВП

Вид стічних вод	Витрата, м ³ /год	рН	Концентрація, мг/л			ХПК/БПК ₅
			зависі	ХПК	БПК ₅	
Підсіточні	50	4,5-5	460	6014	1270	4,73
Підпресові	16	6,5-7	1117	6016	1909	3,15
Загальні	66	5-5,5	619	6014	1425	4,22

Для очистки дещо схожих стічних вод від виробництва ДВП інститутом ВОДГЕО [4] разом з Каунаським політехнічним інститутом були досліджені методи фізико-хімічної і біологічної деструкції з наступним виділенням осаду методами відстоювання, флотації, центрифугування і фільтрації. Було вивчено 10 видів коагулянтів і флокулянт СК (ДЦУ ГОСТ 6858-78) з дозуванням 1,5 г/л та сірчаноокислий алюміній – 500 г/л в перерахунку на активну частину (Al₂O₃) з коригуванням рН каустичною содою (див. рис. 1)

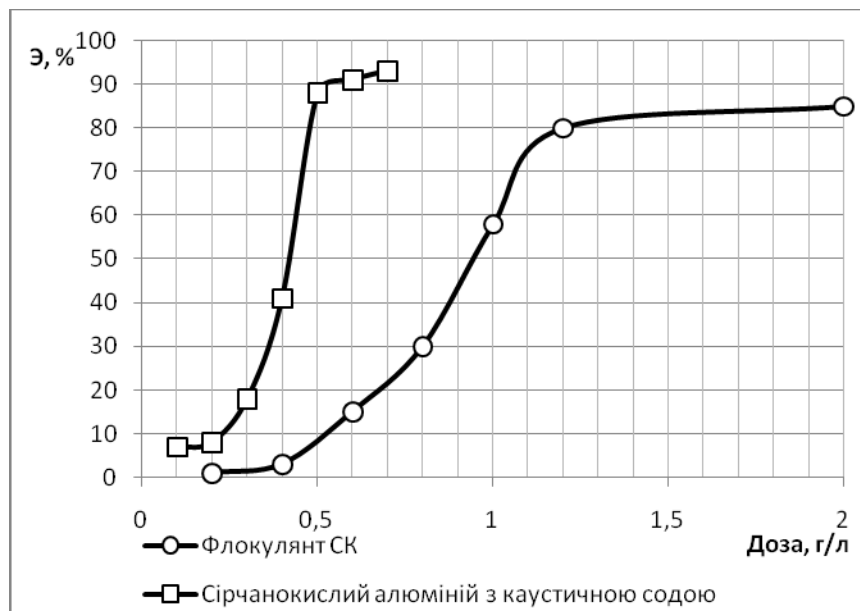


Рис.1 Залежність ефективності зниження ХПК від дози реагенту

Для виділення зкоагульованої суспензії був обраний метод відстоювання, оскільки інші методи виявилися менш надійними. Наприклад, хоча при флотації і досягався високий ефект очистки (86%) по завислим речовинам, але об'єм піни займав близько 10% об'єму споруд. Збір піни, що утворилася, суттєво ускладнював експлуатацію очисних споруд. До того ж через 10...15 хвилин певна частина піни знову опускається на дно споруди, а інша зависає в об'ємі води.

При використанні методів розділення фаз у відцентровому полі забезпечується досить високий ефект очистки (95%) по завислим речовинам, але пластівці, що утворились, не стійкі і навіть при незначному перемішуванні

розпадаються, що практично унеможливило транспортування і видалення осаду.

Ефективність процесу відстоювання була досліджена для підпресових вод на вертикальних відстійниках ($d = 2$ м) з вбудованою камерою утворення пластівців. Обрані реагенти постійно дозувались в робочий потік. Було встановлено, що високий ефект досягався при дозі Al_2O_3 500 мг/л, але внаслідок значних перепадів температури вод у відстійнику спостерігалися конвекційні потоки, в результаті яких з освітленою водою з відстійника виноситься деяка частина пластівців осаду. Це потребує додаткових засобів доочистки.

В якості методу доочистки було досліджено напірну флотацію, яка забезпечувала на виході вміст зависі 150...200 мг/л, ХПК 2000 мг/л, БПК 800 мг/л.

Цікаві результати було отримано по біохімічному окисленню стічних вод від виготовлення ДВП. На Бобруйському деревообробному комбінаті було застосовано схему, розроблену Білоруським ПТІ ім. С.М.Кірова [3]. Стічна вода оброблювалася алюмінатом натрію (150 мг/л) одночасно з NaOH (150 мг/л) і флокулянтom У-2 (300 мг/л). Дослідження велися на установці АНКУМ-2М методом періодичного культивування. Об'єм суміші в ферментаторах складав 10л, а дози активного мулу призначалися в межах 4...20 г/л (по беззольній речовині). Аеротенк працював в режимі реактора повного змішування. Процес видалення забруднень контролювався концентрацією кисню, рН і регулювався температурою, швидкістю перемішування і інтенсивністю аерації. В якості показника ефективності використовувався ХПК, що визначалося по стандартній методиці в пробах води після попереднього видалення активного мулу центрифугуванням і фільтруванням через паперовий фільтр.

Дослідженнями [2] виявлено, що чим вище концентрація мікроорганізмів, тим вище швидкість процесу очистки в перші 15...40 хв. В наступні 40...50 хв. концентрація забруднень незначно збільшується, а потім поступово знижується. Це явище можна пояснити тим, що в перший період відбувається інтенсивна біосорбція колоїдних і дрібнодисперсних домішок. В наступний період починають переважати процеси біохімічного окислення забруднень, швидкість яких залежить від природи забруднень стічних вод.

Велика кількість органічних забруднень в таких водах спонукала до вивчення можливостей біологічного методу очистки [5]. У ФРН та Данії для висококонцентрованих вод було застосовано метанове зброджування. Дослідження показали що БПК знижується до 80%. Але виникає ряд проблем при застосуванні цього методу, зокрема, щодо розділення суспензії активного мулу; крім того експлуатація аеротенків показала, що активний мул з високим муловим індексом виноситься з вторинних відстійників.

В інституті ВОДГЕО було запропоновано схему очистки аналогічних вод із застосуванням електрокоагуляції та електрофлотації [6]. Авторами

даної роботи було вирішено перевірити ефективність цього методу на стічних водах досліджуваного заводу. Досліди проводилися на установці, із спіральними алюмінієвими електродами, при силі струму $I = 0,5$ А.

Методика експерименту передбачала перевірку впливу на ефективність очистки стічних вод додавання кухонної солі, коагулянту «Полвак-68» та коректорів рН – $\text{Ca}(\text{OH})_2$. До очищеної стічної води об'ємом 100 мл додавалась водопровідна вода ($V_b = 75$ мл). Експериментальні дані наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Якісна оцінка ефективності електрокоагуляції-електрофлотації із спіральними електродами

№№ пп	NaCl м, мг	Полвак, мл/л	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, мл	t,с	Якісний ефект
1	-	-	-	420	Флотація, часткове осідання
2	50	-	-	1200	Флотація, часткове осідання
3	50	2,0	-	1500	Осідання
4	-	2,0	0,5	900	Осідання

Застосування цього методу є обмеженим внаслідок енергоємності та високої вартості, витрати металу – алюмінію, що помітно збільшує собівартість продукції. Також негативним аспектом даного методу є пасивація електродів, яка можлива для даного складу стічних вод.

Для очистки стічних вод від виробництва ДВП було досліджено метод фізико-хімічної обробки із видалення завислих речовин та БПК. Дослідження переважно полягали у виборі коагулянту, визначення його дози при відстоюванні чи флотації [7, 3]. В якості коагулянту перевірялось застосування сірчаноокислого алюмінію з коригуванням рН вапном $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

На кафедрі гідравліки та водовідведення КНУБА проводились також дослідження по вибору коагулянту для стічних вод заводу по виготовленню плит МДФ. Порівнювались сірчаноокислий алюміній та Полвак-68. Для коригування рН додавався NaOH та $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Найефективнішим виявилось використання чистого Полвака, склад якого не зумовлює різку зміну рН води. Також позитивним фактором є те, що це вітчизняний продукт, який виготовляється в м. Пологи Запорізької області.

Полвак-68 являє собою водний розчин гідроксихлориду алюмінію $[\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$. В порівнянні із сульфатом алюмінію Полвак-68 має певні переваги, зокрема пришвидшення пластівцеутворення, що дозволяє знизити навантаження на фільтри та підвищити продуктивність очисних споруд; підтримання концентрації залишкового алюмінію в очищеній воді в межах, дозволених нормативами; отримання ефективної коагуляції при низьких

температурах; розширення робочого діапазону за рН та лужного резерву при збереженні цих показників на практично незмінному рівні; досягнення нормативних показників по каламутності та колірності при менших дозах коагулянту; підвищена міцність пластівців, яка збільшує ефективність фільтрації та формує чіткі межі освітленої зони при відстоюванні; значно нижчу (в 5...10 разів) в порівнянні із сульфатом алюмінію токсичність [8].

За даними наукових досліджень авторами було запропоновано технологічну схему, наведену на рис. 2.

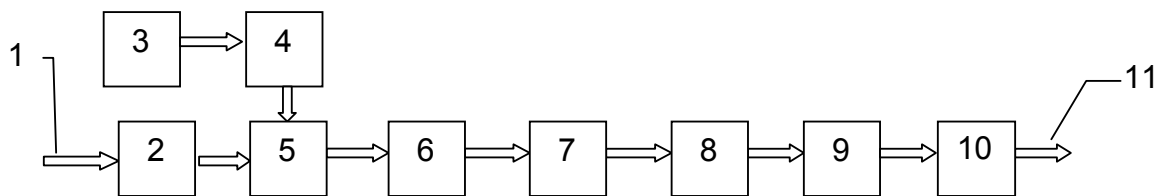


Рис.2. Блок-схема очисних споруд:

1 – подача суміші промислових стічних вод; 2 – головна насосна станція; 3 – бак з коагулянтом; 4 – насос-дозатор коагулянту; 5 – пісколовка- змішувач; 6 – первинний відстійник; 7 – флотатор; 8 – аеротенк-відстійник; 9 – піщаний фільтр; 10 – цеолітовий фільтр; 11 – відвід очищеної стічної води до каналізаційної мережі.

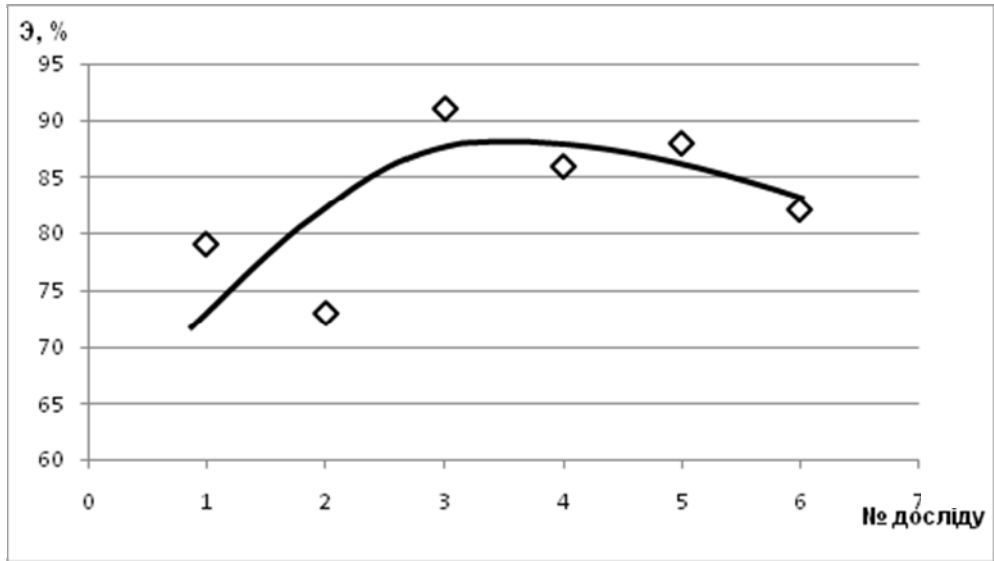
Після спрацювання коагулянту утворені пластівці випадають у первинних відстійниках. Далі вода подається на флотатор для вилучення завислих речовин. Зниження ХПК відбувається на наступному етапі очистки – в аеротенку-відстійнику. Але оскільки наведені процеси не дозволяли знизити показники до рівня, встановленого місцевими органами екологічного контролю міста, тому до технологічної схеми очистки включено двоступеневу фільтрацію на піщаному фільтрі та на завантаженні із пінополістиролу та цеоліту. На рис.3 (а, б, в) наведено результати досліджень.

Фільтр II ступеню було завантажено пінополістиролом (висота 1 м) на підтримуючому шарі щебеню (висота 10 см).

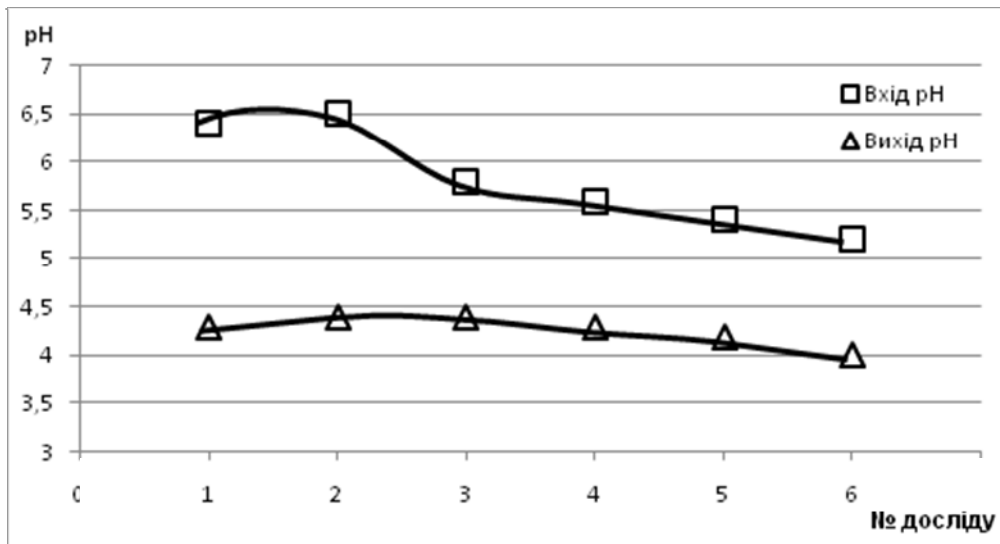
Додатково було досліджено завантаження із цеоліту (природного мінералу, який має високі сорбційні, іонообмінні властивості) 1,2 м та пінополістиролу 0,5 м.

Дослідження [9], що проводились НДІ комунального водопостачання та очистки води на висококремнеземному цеоліті – клиноптилоліті, показали що може бути досягнуто ефективне видалення з міських стічних вод амонійного азоту (95...97%). Процес може здійснюватися в широкому діапазоні температур (в тому числі при низьких температурах) і широкому діапазоні концентрацій амонійного азоту у воді. Суть очистки полягає в обміні іонів натрію клиноптилолітом на іони амонію, що містяться у воді. Клиноптилоліт, що вичерпує свою обмінну здатність (обмінну ємність), підлягає регенерації розчином кухонної солі. Цей розчин надалі відновлюється шляхом продуванням повітрям і таким чином використовують багаторазово.

а)



б)



в)

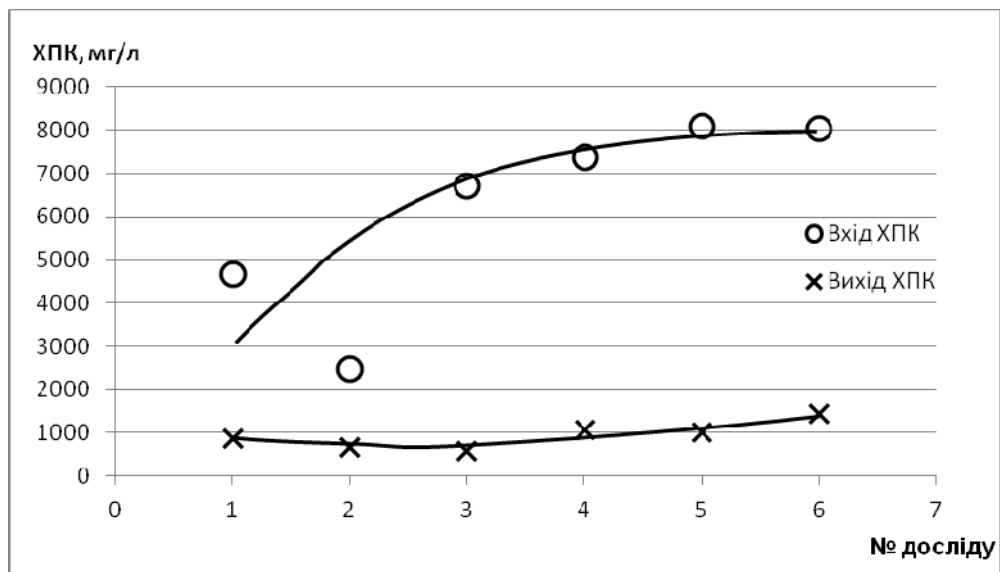


Рис.3. Результати випробування двоступеневої фільтрації

Фільтр II ступеню було завантажено пінополістиролом (висота 1 м) на підтримуючому шарі щебеню (висота 10 см).

Додатково було досліджено завантаження із цеоліту (природного мінералу, який має високі сорбційні, іонообмінні властивості) 1,2 м та пінополістиролу 0,5 м.

Дослідження [9], що проводились НДІ комунального водопостачання та очистки води на висококремнеземному цеоліті – клиноптилоліті, показали що може бути досягнуто ефективне видалення з міських стічних вод амонійного азоту (95...97%). Процес може здійснюватися в широкому діапазоні температур (в тому числі при низьких температурах) і широкому діапазоні концентрацій амонійного азоту у воді. Суть очистки полягає в обміні іонів натрію клиноптилолітом на іони амонію, що містяться у воді. Клиноптилоліт, що вичерпує свою обмінну здатність (обмінну ємність), підлягає регенерації розчином кухонної солі. Цей розчин надалі відновлюється шляхом продуванням повітрям і таким чином використовують багаторазово.

Високе значення ХПК навіть після фільтрування могло бути зумовлене недостатньою тривалістю контакту коагулянту зі стічними водами і частковим виносом його з осадом, що утворився пісколовці-змішувачі. Це стало причиною зміни (див. рис.4) попередньо прийнятої схеми.

Ще однією причиною до змін в схемі являється нерівномірне надходження стічних вод на локальні очисні споруди підприємства. Це спричинює постійне коригування дози коагулянту, що може погіршити процес утворення пластівців.

Для усунення вище зазначених явищ, які негативно впливають на процес очистки, було прийнято рішення про необхідність встановлення усереднювача, який одночасно збільшує час контакту коагулянту з стічною водою при введенні його в споруду, і усереднює надходження стічних вод.

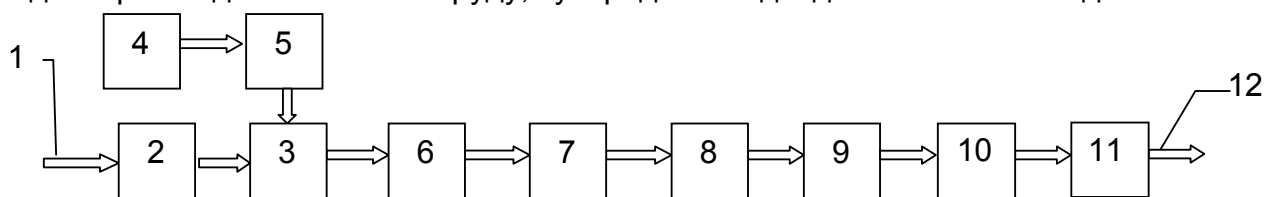


Рис. 4. Змінена блок-схема очисних споруд

1 – подача суміші промислових стічних вод; 2 – головна насосна станція; 3 – усереднювач; 4 – бак з коагулянтом; 5 – насос-дозатор коагулянту; 6 – пісколовка-змішувач; 7 – первинний відстійник; 8 – флотатор; 9 – аеротенк-відстійник; 10 – піщаний фільтр; 11 – цеолітовий фільтр; 12 – відвід очищеної стічної води до каналізаційної мережі.

Після усереднювача (3) (рис.4) стічна вода з коагулянтом надходить на пісколовку-змішувач (6). Частина утворених пластівців осідає в первинному відстійнику (7), а інша видаляється за допомогою флотатора (8). Далі проходить біологічна очистка в аеротенку-відстійнику (9), після чого очищена

стічна вода подається на доочистку на піщаний та цеолітовий фільтри (10,11) і відводиться у місцеву каналізаційну мережу (12).

Одночасно виникає питання про видалення осаду з усереднювача. В часи мінімальної витрати усереднювач працює як накопичувач, де проходить процес випадіння грубодисперсних домішок. Через специфічність стічних вод виникають складнощі з відкачкою осаду, який швидко ущільнюється. Тому будівництво усереднювача запроєктовано над поверхнею землі, що дає змогу відведення осаду самопливним шляхом, простим відкриттям засувки (рис.5).

Таким чином, запропонована блок-схема (рис.4) дає змогу реалізувати процес очистки стічних вод від виробництва МДФ з урахуванням досвіду раніше використаних технологій та сучасних досягнень по створенню більш ефективних споруд і реагентів.

Список літератури:

1. *Большая Советская Энциклопедия*. (В 30 томах). Гл. ред. А. М. Прохоров. Изд. 3-е, Т.23. – М.: «Советская Энциклопедия», 1976. – 640 с.
2. *Рачис В.П.* Усовершенствование оборотной системы водного хозяйства производства древесноволокнистых плит. – М., 1988.
3. *Плиты и фанера*. Экспресс-информация, 1983. – Вып. 18.
4. *Вилкас Р.* Технологические и физико-механические исследования твердых древесно-волокнистых плит, проклеенных нетоксичными фенолоформальдегидными и инденкумароновыми смолами. Автореф. канд. дис., Каунас, 1970.
5. *Dudzinski A, Onisko W.* Zagadnienia gospodarki wodno-ściekowej przemysłu płyt pilśniowych na tle gospodarki wodnej w Polsce. – 1973, № 7. – S 260–263.
6. *Пономарев В.Г., Кутас Г.Б., Рачис В.П.* Очистка сточных вод комбината сельскохозяйственного домостроения.// Сб. науч. тр. ВНИИ ВОДГЕО. – М., 1986. – 136 с.
7. *Пряникова А.А.* Сточные воды производства ДВП. – РЖ Химическая переработка древесины, 1967, № 17.
8. *Интернет* посилання:http://polyprom.com/ru/production/?id_product=5
9. *Стерина Р. М.* Материалы семинара «Физико-химические методы очистки сточных вод». – М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1975.

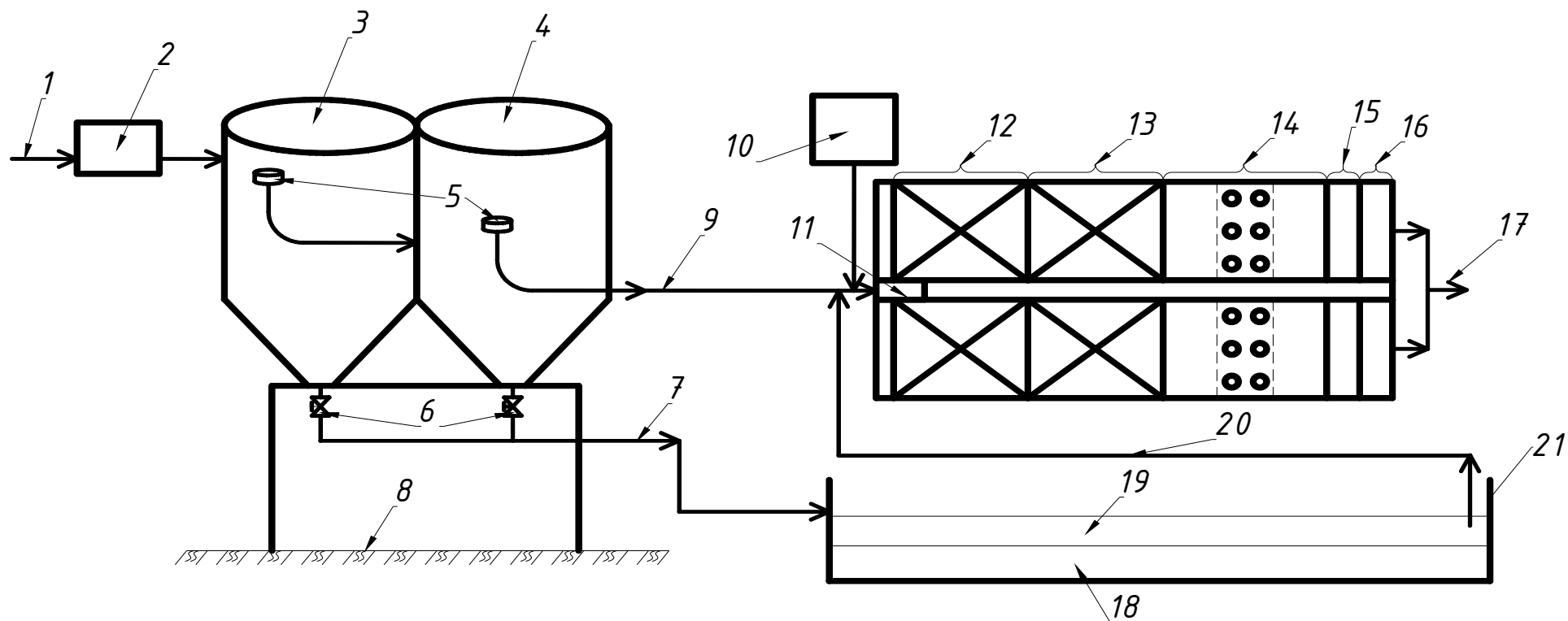


Рис.5. Схема очисних споруд для Коростенського заводу МДФ:

1 – подача суміші промислових стічних вод; 2 – головна НС; 3 – усереднювач I ступеню; 4 – усереднювач II ступеню; 5 – поплавки; 6 – засувки для випуску осаду; 7 – відвід осаду на мулові майданчики; 8 – рівень поверхні землі; 9 – відвід усереднених стічних вод на коагуляцію; 10 – дозатор коагулянту; 11 – пісколовка-змішувач; 12 – первинний відстійник; 13 – флотатор; аеротенк-відстійник; 15 – піщаний фільтр; 16 – цеолітовий фільтр; 17 – відвід очищеної стічної води до каналізаційної мережі; 18 – зона твердого осаду; 19 – зона надмулової води; 20 – відвід надмулової води на очистку; 21 – мулові майданчики