

УДК 613.63:661:547.917].004.82

ГІГІЄНИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО СОРБЕНТУ ГЛАУКОНІТОЛІТУ ДЛЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ВІДХОДІВ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ

Шиньчук С.Т.¹,
Шаренко А.К.²,
Шаталов Н.А.²,
Шаталов С.І.²,
Ткаченко Г.М.²,
Хабровська Л.В.²,
Гуляковська А.О.²

¹ Національний медичний університет імені О.О. Богомольця (м.Київ)

² Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

Резюме. Встановлено, що відходи, які утворюються у процесі виробництва карбамідоформальдегідної смоли на ТзОВ «КарпатСмоли», у відповідності до ДСанПіН 2.2.7.029-99, відносяться до III-IV класу небезпеки і можуть вивозитися на полігони твердих промислових відходів у кількості, що не перевищує 3 т на 1000 м³ ТПВ.

Змішування відходів з екологічним сорбентом глауконітолітом у співвідношенні 1:1 в 1,3 рази знижує міграцію карбаміду і формальдегіду у воду, нормалізує показники біологічного та хімічного споживання кисню, що дозволяє віднести відходи виробництва карбамідоформальдегідної смоли до IV класу небезпеки і вивозити їх на полігони твердих промислових відходів без обмеження, використовуючи як перекриваючий шар.

Ключові слова: сорбент, глауконітоліт модифікований, сорбційна і статична обмінна ємність, резисту відходи, карбамідоформальдегідна смола, каталітичне окислення, реакція полімеризації, карбамід, формальдегід, метанол, біологічне споживання кисню (БСК20), хімічне споживання кисню (ХСК), допустима концентрація міграції (ДКМ).

На теперішній час в Україні накопичено близько 33,0 млрд. т. різних промислових відходів. Щорічно додатково утворюється біля 1,5 млрд. т. твердих промислових відходів і більше 2 млн. т. мінеральних відходів, що виділяються в повітря і поверхневі водойми. За різними даними у складі цих відходів щорічно утворюється від 100 до 350 млн. т. відходів I-III класів токсичності [16].

Одним із таких підприємств є ТзОВ «КарпатСмоли», де налагоджено виробництво карбамідоформальдегідної смоли (КФС), яка широко використовується при виробництві шпонасту. Відомо, що в процесі виробництва КФС утворюються відходи до складу яких входять карбамід і формальдегід, що можуть мігрувати у підземні води і впливати на показники біологічного споживання кисню (БСК) і хімічного споживання кисню (ХСК).

У даний час умови приймання відходів виробництва на полігони твердих побутових відходів (ТПВ) в Україні регулюються нормативним документом №3897-85 «Предельное количество токсических промышленных отходов, допускаемое для складирования в накопителях (на полигонах) ТПВ» [13]. У відповідності до [13] складено перелік промислових відходів, які приймаються на ТПВ в обмежених кількостях. До цього переліку вхо-

дить і затверділа формальдегідна смола, яка утворюється в процесі виробництва КФС.

Враховуючи вищевикладене, нами була проведена серія гігієнічних досліджень з метою визначення можливості використання екологічного сорбенту глауконітоліту для знешкодження відходів, що утворюються при виробництві КФС.

Матеріали та методи досліджень

Дослідження проведені нами на ТзОВ «КарпатСмоли» у 2009 році. Потужність дільниці згідно проекту становить 49000 т/рік при роботі однієї технологічної нитки. Дільниця введена в експлуатацію поетапно – перша черга у 2006 році. Генеральним проектувальником установки з синтезу карбамідоформальдегідного концентрату (КФК) була фірма «ALDER» (Італія), генеральним проектувальником установки по випуску КФС була фірма «Atilla Makine» (Туреччина), проектувальником будівельної та технологічної частини (допоміжні установки) дільниці з виробництва КФС був проектний відділ ТОВ «Карпатнафтохім».

Для знешкодження відходів нами був використаний комплексний природний сорбент глауконітоліт, який добувається на Адамівському родовищі Хмельницької області. Характеризується високою сорбційною ємністю, фільтраційною здатністю, статичною

обмінною ємністю, ємністю поглинання нафтопродуктів та солей важких металів, а також значно знижує мутагенний ефект забруднених ґрунтів та ґрунтових вод. Плауконітоліт також застосовується у виробництві кольорового силікатобетону, для виготовлення масляних та алкідних фарб, при очищенні стоків гірничопромислових підприємств, цукрових заводів, стічних шахтних вод та побутових стоків. Плауконітоліт добре сорбує радіоактивні ізотопи і використовується для облаштування інженерно-геохімічних бар'єрів на територіях, забруднених нафтопродуктами, що сприяє повному руйнуванню нафтопродуктів. Плауконітоліт може використовуватись для знешкодження запасів хімічної зброї та високотоксичних промислових відходів [8, 9, 10, 11, 12].

Клас небезпечності відходів до та після знешкодження сорбентом встановлювали у відповідності до ДСанПіН 2.2.7.029-99 «Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення» [4]. Для цього визначали у водній витяжці (один кілограм відходів на один літр дистильованої води) вміст інгредієнтів КФС, а саме карбаміду [5] і формальдегіду [7], та оцінювали інтегральні (опосередковані) показники – БСК20 [14] і ХСК [15].

Знешкодження відходів виробництва КФС проводили шляхом їх змішування з екологічним сорбентом плауконітолітом у співвідношенні 1:1.

Результати досліджень та їх обговорення

Одержання КФС на ТзОВ «КарпатСмоли» здійснюється у дві стадії. Перша безперервна стадія – одержання карбамідоформальдегідного концентрату (КФК), друга стадія – одержання карбамідоформальдегідної смоли періодичним методом. Одержання КФС здійснюється в реакторі синтезу методом каталітичного окислення метанолу в присутності азоту із подальшою абсорбцією газоподібного формальдегіду 55% водним розчином карбаміду за допомогою залізо-молібденового каталізатора. Реакція каталітичного окислення відбувається при температурі 240–310 °С і тиску 0,4 кгс/см².

Для протікання реакції окислення випарений метанол змішують у теплообміннику з атмосферним повітрям, яке нагнітається каскадом вентиляторів. Концентрація метанолу у газовій суміші, яка поступає до реактора, підтримується у довибухових концентраціях, що, в свою чергу, забезпечує вміст формаль-

дегіду у реакційній газовій суміші також у довибухових концентраціях. Утворенню вибухонебезпечних концентрацій метанолу і формальдегіду з повітрям запобігає висока концентрація азоту (до 76,4%). Одержаний таким чином газоподібний формальдегід після охолодження у теплообміннику потрапляє в абсорбційну колону, де поглинається 55% водним розчином карбаміду. У цій колоні відбувається трьохстадійне відмивання реакційних газів від формальдегіду (реакція утворення монометилсечовини та диметилсечовини) на штабелюючих столах з насадками.

Абсорбція формальдегіду здійснюється за принципом прямотоку, тобто газ найвищої концентрації зрошується найміцнішим 55% водним розчином карбаміду, а газ на третій стадії абсорбції поступає на процес зрошення третьої стадії. Відмиті від формальдегіду гази із залишковим вмістом метанолу до 0,5% подаються на змішування із атмосферним повітрям і випареним метанолом, забезпечуючи замкнутий цикл. Кількість оборотного газу регулюється, надлишок може скидатися в атмосферу (концентрації метанолу за проведеними розрахунками приземних концентрацій складатимуть менше ніж 0,4 частки ГДК), попередньо проходячи через конденсатор-краплевідбійник і вологовідділювач. По досягненні заданої концентрації КФК останній відкачується з куба колони в ємності проміжного (добового) зберігання, звідки при позитивних результатах аналізу перекачується у товарні ємкості.

КФС одержують шляхом полімеризації карбамідоформальдегідного концентрату сухим карбамідом. Як ініціатор реакції полімеризації застосовують 20% розчин мурашиної кислоти. У реакторі полімеризації, в результаті взаємодії гідроксильних груп метилсечовини із воднем амідних груп, утворюються лінійні полімери із молекулярною масою 300–600 і видаляється вода. Обрив ланцюга реакції проводять шляхом корекції рН (додаванням 25% розчину каустичної соди). Дистиляція смоли здійснюється вакуумуванням з допомогою вакуум-насосу. Готова смола із реакторів полімеризації при позитивних аналізах перекачується в добові ємкості для відстоювання впродовж 24 годин, після чого відкачується у товарні ємкості.

Результати досліджень міграції шкідливих інгредієнтів відходів виробництва карбамідоформальдегідної смоли у воду на 1, 3, 5, 7, 14 доби наведені у таблиці 1.

Як свідчать отримані результати, концентрація карбаміду у воді поступово зменшується з 7,64 мг/дм³ на 1 добу до 3,20 мг/дм³ на 14 добу, що значно нижче ГДК (80 мг/дм³). При ГДК формальдегіду 0,05 мг/дм³ його концентрація становила на 1-3 добу 0,06 мг/дм³, а на 5, 7, 14 доби знизилася, відповідно, до 0,038;

0,034; 0,034 мг/дм³. Таким чином, за кількісним вмістом хімічних сполук (інгредієнтів КФС) відходи можна віднести до сполук IV класу небезпеки.

При цьому динаміка інтегральних (опосередкованих) показників була наступна: на 1, 3, 5 добу БСК₅ складало, відповідно, 120,0;

ТАБЛИЦЯ 1

МІГРАЦІЯ ШКІДЛИВИХ ІНГРЕДІЄНТІВ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ У ВОДУ (1 КГ ВІДХОДІВ НА 1 Л ВОДИ)

Назва мономеру, хімічної сполуки	Гранично допустимі рівні міграції та вміст сполуки, мг/дм ³	Фактичне значення, мг/дм ³					Допустима помилка вимірювання
		1 доба	3 доба	5 доба	7 доба	14 доба	
Карбамід	80,0	7,64	5,93	3,44	3,44	3,20	(0,10-0,30) δ=+(10)%
Формальдегід	0,05	0,06	0,06	0,038	0,034	0,034	(0,05-5,00) δ=+(15-10)%
Метанол	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	(0,20-2,00) δ=+(5)%
Опосередковані показники							
БСК ₂₀	300,0	120,0	220,0	566,0	720,5	886,0	(3,0-10000,0) δ=+0,21-700,0 мг О/дм ³
ХСК	300,0	2453,0	2453,0	2453,0	2453,0	2453,0	(5,0-200,0) δ=+0,7-800,0 мг О/дм ³

ТАБЛИЦЯ 2

МІГРАЦІЯ ШКІДЛИВИХ ІНГРЕДІЄНТІВ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ПІСЛЯ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ГЛАУКОНІТОЛІТОМ У ВОДУ (1 КГ СУМІШІ НА 1 Л ВОДИ)

Назва мономеру, хімічної сполуки	Гранично допустимі рівні міграції та вміст сполуки, мг/дм ³	Фактичне значення, мг/дм ³					Допустима помилка вимірювання
		1 доба	3 доба	5 доба	7 доба	14 доба	
Карбамід	80,0	6,11	4,75	2,82	2,82	2,56	(0,10-0,30) δ=+(10)%
Формальдегід	0,05	0,048	0,048	0,03	0,027	0,027	(0,05-5,00) δ=+(15-10)%
Метанол	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	(0,20-2,00) δ=+(5)%
Опосередковані показники							
БСК ₂₀	300,0	70,0	-	208,0	-	-	(3,0-10000,0) δ=+0,21-700,0 мг О/дм ³
ХСК	300,0	350,0	-	302,0	-	-	(5,0-200,0) δ=+0,7-800,0 мг О/дм ³

220,0; 566,0 мг O₂/дм³. Розрахована (виходячи з того, що БСК₅ становить 70% БСКповного) величина БСК₂₀ склала 808,0 мг O₂/дм³ (на 14 добу реальна БСК становила 886,0 мг O₂/дм³). В даному випадку ці показники дозволили нам віднести відходи виробництва КФС до III-IV класу небезпеки. Це підтверджують і визначені нами показники ХСК. Зокрема, на 1, 3, 5, 7, 14 добу величина ХСК складала 2453,0 мг O₂/дм³, що дозволяє віднести відходи до III-IV класу небезпеки і підтвердити пропозиції ДСанПіН 2.2.7.029-99 щодо можливості їх вивозу на полігони твердих побутових відходів в обмеженій кількості - 3 т на 1000 м³ і використовувати їх як перекриваючий шар [5].

На наступному етапі нами були досліджені аналогічні показники у водній витяжці, отримані після добової витримки у дистильованій воді суміші відходів виробництва КФС із глауконітолітом. Отримані результати наведені в табл. 2.

Встановлено, що при ГДК карбаміду 80,0 мг/дм³ (за БСК для рибогосподарських водойм) його реальні концентрації поступово знижувались з 6,11 мг/дм³ на 1 добу до 2,56 мг/дм³ на 14 добу, що значно нижче ГДК і в 1,3 рази менше, ніж у водній витяжці без глауконітоліту. Концентрації формальдегіду (при ГДК 0,05 мг/дм³) на 1, 3, 5, 7, 14 добу складала, відповідно, 0,048; 0,048; 0,03; 0,027 та 0,027 мг/дм³. На 14 добу концентрація формальдегіду у водній витяжці з глауконітолітом була у 1,3 рази менше, ніж у витяжці без глауконітоліту. Таким чином, оброблені глауконітолітом відходи виробництва КФС чітко можна віднести до IV класу небезпеки і вивозити на полігони твердих побутових відходів без обмежень. Гігієнічна ефективність знешкодження глауконітолітом відходів виробництва КФС є достатньо високою.

Цей висновок підтверджують і результати досліджень в динаміці опосередкованих показників БСК₂₀ та ХСК. Зокрема, значення БСК на 1 і 5 добу становило 70,0 і 208,0 мг O₂/дм³. Розрахункова БСК₂₀ склала 297,0 мг O₂/дм³, значення ХСК на 1 і 5 добу становили 350,0 і 302,0 мг O₂/дм³, що дало можливість віднести відходи виробництва КФС до IV класу небезпеки. Враховуючи, що на підприємстві за 1 рік накопичується 1-2 тони відходів виробництва КФС і вони будуть вивозитись для поховання на полігони 1 раз на рік, можна очікувати зниження фактичних концентрацій карбаміду і формальдегіду у відходах в суміші з глауконітолітом до мінімальних значень, при цьому величини БСК₂₀ і ХСК будуть знаходитись в межах від 300,0 мг O₂/дм³ до 50,0-80,0 мг O₂/дм³, оскільки глауконітоліт має хороші сорбційні властивості, а десорбція інгредієнтів КФС під впливом атмосферних опадів буде мінімальною.

Висновки

Встановлено, що відходи, які утворюються у процесі виробництва карбамідоформальдегідної смоли на ТзОВ "КарпатСмоли", у відповідності до ДСанПіН 2.2.7.029-99, відносяться до III-IV класу небезпеки і можуть вивозитись на полігони твердих промислових відходів у кількості, що не перевищує 3 т на 1000 м³ ТПВ.

Змішування відходів з екологічним сорбентом глауконітолітом у співвідношенні 1:1 в 1,3 рази знижує міграцію карбаміду і формальдегіду у воду, нормалізує показники біологічного та хімічного споживання кисню, що дозволяє віднести відходи виробництва карбамідоформальдегідної смоли до IV класу небезпеки і вивозити їх на полігони твердих промислових відходів без обмеження, використовуючи як перекриваючий шар.

ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОРБЕНТА ГЛАУКОНИТОЛИТА ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Омельчук С.Т., Маненко А.К., Хомяк Н.А., Матысик С.И.,
Ткаченко Г.М., Хабровская Л.В., Гупаловская А.О.

Резюме. Установлено, что отходы, образующиеся в процессе производства карбамидоформальдегидной смолы на ООО «КарпатСмоли», в соответствии с ДСанПіН 2.2.7.029-99, относятся к III-IV классу опасности и могут вывозиться на полигоны твердых бытовых отходов в количестве, не превышающем 3 т на 1000 м³ ТБО.

Смешивание отходов с экологическим сорбентом глауконитолитом в соотношении 1:1 в 1,3 раза снижает миграцию карбамида и формальдегида в воду, нормализует показатели биологического и химического потребления кислорода, что позволяет отнести отходы производства карбамидоформальдегидной смолы к IV классу опасности и вывозить их на полигоны твердых промышленных отходов без ограничений, используя в качестве перекрывающего слоя.

Ключевые слова: сорбент, глауконитолит модифицированный, сорбционная и статическая обменная ёмкость, отходы резиста, карбамидоформальдегидная смола, каталитическое окисление, реакция полимеризации, карбамид, формальдегид, метанол, биологическое потребление кислорода (БПК₂₀), химическое потребление кислорода (ХПК), допустимая концентрация миграции (ДКМ).

HYGIENIC SUBSTANTIATION OF GLUCONITOLITH ECOLOGICAL SORBENT AVAILABILITY FOR NEUTRALIZATION OF WASTES FORMING DURING CARBAMIDE FORMALDEHYDE RESIN PRODUCTION

Omelchuk S., Manenko A., Hоп'як N., Matsyk S., Tkachenko H., Habrovska L., Hupalovska A.

Abstract. It was established that the wastes forming during carbamide formaldehyde resin production on "CarpatResins", Ltd. plant are pertain to III-IV class of hazard, according to SSanRaN 2.2.7.029-99, and they can be removed on solid refuse dumps in quantity within 3 tons per 1000 m³ of refuse limit.

Mixing the wastes and gluconitolith ecological sorbent in 1:1 proportion decreases carbamide and formaldehyde migration to water in 1.3 times, normalizes the biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) indices. This allows to pertain these wastes to IV class of hazard and to remove them on solid industrial refuse dumps unrestrictedly using as an overlying layer.

Key words: sorbent, modified gluconitolith, sorptive and static exchange capacity, resist wastes, carbamide formaldehyde resin, catalytic oxidation, polymerization reaction, carbamide, formaldehyde, methanol, biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), and allowable concentration of migration (ACM).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища».
2. Земельний Кодекс України.
3. Закон України «Про відходи».
4. ДСанПіН 2.2.7.029-99 «Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та значення їх класу небезпеки для здоров'я населення».
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977.-198 с.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984.-448 с.
7. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974.-336 с.
8. Маненко А.К. Технічні умови ТУ У 03772476.001-2001 «Глауконітоліт природний і модифікований». – Львів, 2001, с 23.
9. Маненко А.К. Токсиколого-гігієнічний паспорт хімічної речовини, що впроваджується в господарство та побут. Глауконітоліт (модифікований). – Львів, 2001. – 6 с.
10. Маненко А.К., Хоп'як Н.А., Хабровська Л.В. та ін. Гігієнічна та токсикологічна характеристика екологічного сорбенту глауконітоліту // Практична медицина. – 2007. – Т. XIII, № 4. – С. 95-99.
11. Артеминко А.М., Шоломей М.В. Глауконітоліт. Український реєстр ПОВХБП. Сертифікат державної реєстрації небезпечного фактора № 13000336 2001 С5С.
12. Федоршин Ю.І. та ін. «Звіт про науково-методичні роботи по створенню моделі інженерно-технічного бар'єру на шляху міграції забруднювачів підприємствами НАК нафтогаз України». – Львів, 2000. – 84 с.
13. Нормативний документ №3897-85 «Предельное количество токсичных отходов, допускаемое для складирования в накопителях (на полигонах) твердых бытовых отходов».
14. КНД 211.1.4.024-95. Методика визначення біохімічного споживання кисню після n днів (БСК) в природних і стічних водах. – К., 1995.
15. КНД 211.1.4.021-95 Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах. – К., 1995.
16. Шевченко А.А. Отходы, как актуальная экологическая проблема промышленных областей Украины/ А.А. Шевченко// Гігієна населених місць. Вип. 38. Київ-2005. – С. 111-115.