



© АО "ВНИИДРЕВ"

Вестник ВНИИДРЕВ

Выпуск 5 (22) за 2016 год

Уважаемые коллеги!

«Вестник ВНИИДРЕВ» предлагает Вашему вниманию материалы 19-ой научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития производства древесных плит», прошедшей 16-17 марта в г. Обнинске

Обращаем Ваше внимание на то, что копирование содержимого материалов запрещено согласно условиям охраны авторских прав. Приобрести напечатанный полный сборник докладов Вы можете в АО «ВНИИДРЕВ» (г Балабаново).

e-mail: vniidrev@mail.ru

Содержание

Стр.

1. И.М. Грошев, Ю.В. Дойлин. Экологические проблемы производства древесноволокнистых плит средней плотности (МДФ).....2
2. Е.М. Глушень, Ю.П. Шаповало, И.М. Грошев. Опыт внедрения абсорбционно-биохимических установок на предприятиях деревообработки.....6
3. А. В. Дубина, В. Н. Марцуль, И. М. Грошев. Очистка сточных вод производства и применения карбамидоформальдегидных смол.....11

Экологические проблемы производства древесноволокнистых плит средней плотности (МДФ)

И.М. Грошев, Ю.В. Дойлин - ОАО «ВИТЕБСКДРЕВ»

Древесноволокнистые плиты средней плотности (Medium Density Fiberboards) известны в мире под аббревиатурой МДФ. Впервые плиты были изготовлены в США. С 80-х годов прошлого столетия получили распространение в Европе и многих странах мира. Однородная, мелко-дисперсная структура позволяет обеспечивать качественную профильную обработку, лакировать и облицовывать плиты, пропитанными меламиновой смолой, бумагами, шпоном, декоративным бумажно-слоистым пластиком, непрозрачными полимерными пленками. МДФ широко применяются в качестве конструкционного материала в производстве мебели, строительстве и других отраслях.

В связи с широким распространением в мире получены различные продукты на основе МДФ с дифференцированными свойствами для разнообразных назначений:

- тонкие плиты МДФ толщиной 2,5-8 мм, названные ХДФ (HDF);
- типичные плиты МДФ толщиной 10-28 мм.

Плиты могут выпускаться одно- и трехслойными, пониженной и высокой объемной плотностью, с дополнительными потребительскими свойствами – трудногорючие, биостойкие, атмосферостойкие и др.

Структура потребления МДФ в Европе показана на рисунке 1.

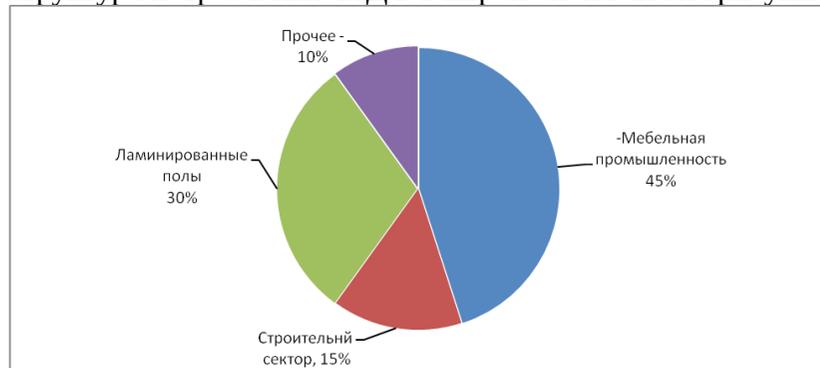


Рисунок 1. Структура потребления МДФ в Европе

Одним из недостатков производства МДФ является повышенное требование к древесному сырью и содержанию коры в щепе, чистоте и равномерности щепы. Не все целлюлозосодержащие растения могут использоваться в технологическом процессе производства МДФ (например: стебли хлопчатника, льна, конопли).

Технологический процесс производства МДФ вызывает мощное негативное воздействие на окружающую природную среду и на условия труда работающих на производстве. Эти две противоречащие друг другу проблемы необходимо приводить в соответствие с экологическим и санитарно-гигиеническим законодательством, что не всегда приводит к желаемому.

Основные производственные участки МДФ генерирующие вредные факторы и вещества:

1. Склад древесного сырья и подготовки щепы – древесная кора, частицы древесины, минеральные загрязнения (песок и др.), древесная пыль, биогенные загрязнения (насекомые, дереворазрушающие грибы).

2. Моечная установка для щепы: сточные воды — песок, частицы древесины, растворенные в воде органические (кислоты, углеводы) и неорганические соединения (соли, металлы).

3. Шнековый питатель рафинера (шнек между паросборником и варочным котлом): сточные воды (отжимная вода) – частицы древесины, растворенные органические соединения (кислоты, углеводы, лигнин). Отжатая вода содержит до 5 г/л сухого вещества, в том числе до 3 г/л древесного волокна различного размера, имеет высокую температуру до 90 °С и рН 7-8, общее солесодержание более 3 г/л.

4. Сушка волокна: отходящий воздух – водяной пар, древесная пыль, аэрозоли (терпены), газообразные органические соединения (муравьиная, уксусная кислота), компоненты проклеивающих добавок и (или) продукты их разложения (аммиак, нефтепродукты, формальдегид), тепловые выделения.

5. Пресс: отходящий воздух – аэрозоли нефтепродуктов (масло, парафин), древесная пыль органические кислоты (муравьиная, уксусная), аммиак, окислы азота и углерода, шум.

6. Охладитель плит: отходящий воздух – формальдегид, аммиак, древесная пыль, температура и шум.

7. Формирование ковра: отходящий воздух – формальдегид, аммиак, шум, тепловые выделения, древесная пыль.

8. Участок приготовления клеевой композиции: воздух рабочей

зоны – формальдегид, аммиак, шум.

9. Склад готовой продукции: воздух рабочей зоны – формальдегид.

10. Шлифование плит: воздух рабочей зоны – шум, древесная пыль, формальдегид.

11. Линия ламинирования: отходящий воздух-формальдегид, шум, древесная пыль, тепловые излучения.

12. Линия изготовления напольных покрытий: отходящий воздух — формальдегид, шум, аэрозоль нефтепродуктов, древесная пыль.

13. Энергетическая установка: отходящий воздух — продукты неполного сгорания топлива (окислы азота и углерода, зола), тепловые излучения, шум, двуокись углерода, пары воды.

14. Неорганизованные выбросы: отходящий воздух — формальдегид, древесная пыль;

15. Химводоподготовка и обратный осмос: сточные воды — соли натрия, кальция.

Потенциальные опасности и вредности: электромагнитные излучения, физические факторы (микроклимат, освещение), продукты возгорания и взрыва пыли и диатермического масла, движущиеся части оборудования, электрический ток и кабеля, насыщенный пар и сжатый воздух, бункера пыли, древесного волокна, массопровод (blow line), ёмкости для хранения парафина и карбамидоформальдегидной смолы, пусковые механизмы, участки нагревания, гидравлические контуры, лестницы, ступеньки, площадки и др.

Особую опасность для окружающей природной среды и работающих на производстве представляет формальдегид, который выделяется практически при всех технологических операциях при изготовлении МДФ. Эмиссия формальдегида по различным участкам показана ниже (по данным фирмы IMAL)*:

1. Циклон сушилка - 3,5 мг/м³;
2. Циклон улавливания волокна - 0,9 мг/м³;
3. Участок горячего прессования - 2,5-9-12 мг/м³;
4. Участок хранения и приготовления связующего < 0,1 мг/м³;
5. Участок формирования древесноволокнистого ковра- 0 мг/м³;
6. Участок после прессовой обработки - < 1 мг/м³ до 2,6 мг/м³;
 - 6.1 Веерный охладитель плит - 2,6 мг/м³;
 - 6.2. Участок 1-го складирования плиты - 1,6 мг/м³;
7. Участок шлифования плит < 0,05 мг/м³;

8. Участок ламинирования плит < 0,2 мг/м³;

9. Склад готовой продукции < 0,1 мг/м³;

10. Энергоцентр : 1. NO_x < 200 мг/м³.

2. CO < 100 мг/м³

3. пыль < 100 мг/м³

*1. Данные приведены для карбамидоформальдегидной смолы с содержанием свободного формальдегида не более 0,2 % и мольном соотношении формальдегид/карбамид 1/1 – 1/1,2.

*2. В зависимости от вида применяемой смолы содержание формальдегида в отходящих газах может изменяться от 0,6-0,8 мг/м³ до 5-7 мг/м³.

Кроме основного компонента – формальдегида в отходящей газовой смеси присутствует аммиак, который образуется при отверждении КФС в горячем прессе, а также при использовании мочевины (карбамида) в качестве акцептора формальдегида. Оксид углерода, диоксид азота, диоксид серы, углеводороды, нефти выделяются при неполном сгорании древесной пыли, термомасла, парафина. Продукты неполного сгорания древесных частиц, термомасла и парафина, выделяясь в производственное помещение и окружающую среду, образуют «голубой дым» (газо-пыле-паро-масляный туман), что приводит к возникновению не желательных запахов в окружающей среде.

Количественный и качественный состав выбросов из вентсистем участка прессования представлен в таблице 1.

Из общего объема (участок горячего прессования) 40000 м³/час воздуха направлялось в энергоцентр на термическое обезвреживание, остальной объем выбрасывался в атмосферу без очистки.

Замеры, проведенные городским центром гигиены и аккредитованной заводской лабораторией на рабочих местах, показали значительные превышения формальдегида, а в ряде проб аммиака - в среднем в 1,5-2,5 раза (возле пресса до 5 раз), что недопустимо при ПДК формальдегида в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³. Кроме этого было обнаружено присутствие аэрозолей нефтепродуктов, древесной пыли и продуктов неполного сгорания древесины. Т.е. фактические результаты несколько отличались от данных фирма IMAL, например, на участке формирования древесноволокнистого ковра, фактическая концентрация формальдегида составляла более 2,0 мг/м³ вместо 0 мг/м³, на участке шлифования плит концентрация формальдегида составляла до 1,5 мг/м³ вместо 0,05 мг/м³.

Таблица 1

Ингредиенты	Вентсистемы (мг/м ³)/(г/сек)					
	В-23 А	В-23 Б	В-23	В-22	В-21	В-2
CH ₂ O	3,76/0,0060	3,17/0,0251	3,79/0,0390	3,79/0,0198	3,13/0,0460	1,45/0,128
Пыле-парафиновая смесь (в т.ч. парафин мг/м ³)	2,38/0,0038	1,82/0,0096	2,73/0,0281	4,08/0,0210	0,90/0,0129	0,84/0,0742
	0,27	0,14	0,21	0,20	0,03	0,01
NH ₃	11,70/0,0184	12,10/0,0638	20,33/0,2092	5,20/0,0271	5,33/0,0365	3,08/0,2719
CO	1,88/0,030	0,38/0,0026	1,41/0,0145	0,88/0,0046	0,63/0,0091	н/обн
C _x H _x	80,5/0,1284	80,5/0,5508	80,5/0,8278	80,5/0,4208	н/обн	н/обн
SO ₂	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн
NO ₂	4,10/0,0064	2,05/0,0142	2,10/0,0216	2,05/0,0110	2,05/0,0295	н/обн
Температура отходящих газов в месте отбора проб	36-42°С					

Повышенные концентрации формальдегида – результат установки приточных воздухозаборных устройств в зоне выбросов древесной пыли и формальдегида от участка прессования, склада древесного топлива, производства древесностружечных плит и карбамидоформальдегидных смол. Концентрация пыли и формальдегида соответственно 0,42 – 0,74 мг/м³ и 0,13 – 0,25 мг/м³, что приводило к вторичному загрязнению воздуха производственных помещений. Высота факельных выбросов составляло 3,0 м над уровнем кровли, что недостаточно для рассеивания загрязнений. Не было предусмотрено и очистка вентвыбросов от формальдегида. Для обеспыливания приточного воздуха применялись тканевые фильтры.

Горячий воздух от пресса направлялся в рекуператор, где очищался от парафина и пыли, что приводило к забиванию фильтров и частой их замене. Тепло идет на подогрев приточного воздуха. Направление загрязненного воздуха от пресса на очистку, и далее в энергоцентр не рационально, так как энергетическая ценность очищенного воздуха незначительна.

Основной причиной загрязнения воздуха рабочей зоны возле пресса, формирующей машины и участка приготовления клея являлось недостаточное удаление отходящих газов от пресса равное 40000 м³/час, тогда как объем вытяжного зонта пресса составляет более 100 м³.

Одной из причин загрязнения воздуха рабочей зоны и атмосферного воздуха являлось также несогласованные действия заказчика (УКС облсполкома), проектировщика и поставщика оборудования, что и привело к вышесказанному.

В целях снижения отрицательного влияния отходящих газов было принято решение о модернизации приточно-вытяжной системы с увеличением объема удаленного воздуха от пресса до 120000 м³/час, увеличением высоты факельных выбросов до 6 метров, направлением 90000 м³/час отходящих газов на биохимическую очистку и 40000 м³/час в энергоцентр минуя рекуператор. Модернизация позволила свести к минимуму (до уровня ПДК) содержание формальдегида в рабочей зоне прессования, формирования волокнистого ковра, приготовления клея, а также концентрацию древесной пыли и формальдегида в зоне воздухозаборников приточной системы и привести в соответствие с санитарно-экологическими нормами концентрацию формальдегида, окислов азота, углерода и древесной пыли в атмосферном воздухе санитарно-защитной зоны предприятия и селитебной территории на границе с предприятием.

Несмотря на то, что производство МДФ осуществляется сухим способом, объём водопотребления и водоотведения сопоставим с производством ДВП мокрым способом с объёмом производства 10 млн. м² плиты в год, примерно 30 и 50 м³/час соответственно, в том числе 5 — 8 м³/час сточных вод от участка размола древесной щепы и до 25 м³/час от участка ХВО и обратного осмоса без учета расхода свежей воды на хозяйственно-питьевые нужды. Сточные воды имеют высокую концентрацию взвешенных веществ, растворенных органических и неорганических соединений, что вызывает необходимость их очистки.

Для этих целей нами закуплено и установлено оборудование по физико-химической очистке сточных вод, что позволило повторно использовать осветленную воду в производстве ДВП, а образующейся осадок (до 1 т в месяц) в качестве топлива в энергоцентре. Вода от промывки системы дозирования и приготовления клея, ёмкости для хранения смолы, содержащие остатки смолы разбрызгиваются на древесные отходы, которые потом идут на сжигание в энергетической установке.

Учитывая большую площадь водосбора с кровли и территории возле производственных корпусов, было закуплено и смонтировано оборудование для очистки ливневых стоков производительностью 10 л/сек (от участка покрытий напольных ламинированных). Основной объём ливневых вод направляется на очистные сооружения производственно-ливневых вод производительностью 20 м³/ч. Вода после очистки, как указывалось выше, направляется на повторное использование в цех ДВП или в горколлектор на городские очистные сооружения. При обильном выпадении осадков и таянии снега, с разрешения городского комитета по природным ресурсам избыток сточных вод сбрасывается в реку Западная Двина.

Общие затраты на решение экологических и санитарно-гигиенических проблем по цеху МДФ составили более 10 % от стоимости технологического оборудования.

Таким образом, при производстве плит МДФ на разных производственных участках выделяются различные виды и в разном количестве вредные производственные факторы и вещества, загрязняющие атмосферный воздух и воздух рабочей зоны: шум, тепловые и электромагнитные излучения, физические факторы (освещение, микроклимат), древесная пыль, формальдегид и другие интенсивные по запаху вещества, а также эмиссии вызванные сжиганием топлива и сточные воды.

Сжигание древесной пыли в отходящих газах на сегодняшний день,

в той или мере решено, в том числе использование уловленной пыли.

Труднее решаются вопросы очистки и повторного использования осветлённой воды и образующегося при очистке осадка (требуется классификация и санитарно-гигиеническая оценка), снижение водопотребления и водоотведения. Сложная ситуация складывается при удалении из сточных вод химических соединений (ХПК) и солей, а также формальдегида, фенола и нефтепродуктов при сбросе осветлённых сточных вод в водные объекты. Затраты при этом возрастают в разы, а желаемого эффекта можно не достичь.

Особое внимание, в свете последних экологических событий по защите озонового слоя и атмосферного воздуха от загрязнения, следует обратить на очистку отходящих газов, содержащих формальдегид, аммиак и другие летучие органические и неорганические соединения, образующиеся при гидротермическом разложении древесины и компонентов проклеивающих добавок, вызывающих высокую интенсивность запаха 1 — 3 балла (по шкале Райта) и влияющее на озоновый слой Земли.

Опыт внедрения абсорбционно-биохимических установок на предприятиях деревообработки

Е.М. Глушень - Институт микробиологии НАН Беларуси

Ю.П. Шаповалов - УП «Промышленные экологические системы»

И.М. Грошев - ОАО «Витебскдрев»

1. Актуальность применения газоочистных аппаратов

Анализ результатов мониторинга атмосферного воздуха Республики Беларусь показывает, что по-прежнему существует проблема загрязнения воздуха формальдегидом и фенолом. Ежегодные валовые выбросы формальдегида в атмосферу Беларуси составляют примерно 133 т, в т.ч. 46 % от этого количества - деревообрабатывающими предприятиями. Поэтому вопрос снижения количества выбрасываемого в воздух формальдегида остается для нашей страны актуальным.

На промышленных предприятиях при реализации инновационных проектов приходится решать сложную техническую задачу по предотвращению выбросов в атмосферу загрязненного вредными органическими веществами вентиляционного воздуха, поскольку превышение предельно-допустимых концентраций вредных веществ в воздушной среде отрицательно сказывается на здоровье как жителей близлежащих микрорайонов, так и работников самого предприятия.

При производстве древесностружечных и МДФ-плит вместе с вентиляционным воздухом в атмосферу населенных пунктов выбрасывается формальдегид, который внесен в список канцерогенных веществ.

Расчет рассеивания вредных веществ в атмосфере показывает, что для достижения на границе санитарно-защитной зоны предельно-допустимой концентрации формальдегида ($0,003 \text{ мг/м}^3$) в некоторых случаях необходимо оснащать источники газовой выделений аппаратами газоочистки.

2. Выбор метода очистки

В настоящее время существует несколько технологий очистки воздуха от фенолоформальдегида: поглотительные (активированный уголь), скрубберы (поглощение в жидкость), биоочистка, дожигание, каталитическая, фотокаталитическая и газоразрядно-каталитическая.

Опыт применения на предприятиях России и Беларуси различных методов очистки вентиляционного воздуха от продуктов термодеструкции

фенолоформальдегидных смол показал, что положительный результат, как правило, достигается только при применении абсорбционно-биохимических установок (АБХУ).

Данная техническая особенность связана с наличием в вентвоздухе **конденсационных** (смолистые, масляная аэрозоль, парафин и т.д.) и **взвешенных** (древесная пыль, волокна) **веществ**, которые не влияют на функциональность АБХУ, а наоборот, в течение короткого эксплуатационного времени резко снижают эффективность работы газоочистных аппаратов, где применяют в качестве рабочих элементов катализаторы, адсорбенты, ионообменные волокна, газоразрядные ячейки, на поверхности которых откладываются смолистые и взвешенные вещества.

Таким образом, мы считаем, что применение для этих целей вышеперечисленных «сухих» методов очистки не реально.

Термический метод имеет существенные эксплуатационные затраты и к тому же образует вторичное загрязнение окружающей среды продуктами горения топлива. Применение биофильтров, т.е. пропускание загрязненного воздуха через слой высокопористой насадки (солома, опилки, инертный накопитель), на поверхности которой находится биопленка, состоящая из специализированных микроорганизмов-деструкторов, не получило распространение из-за следующих недостатков:

- в производственных условиях не обеспечивается равномерное поступление на насадку вредных веществ;
- затруднено поддержание в биофильтре избыточной концентрации микроорганизмов и биогенных элементов газовоздушной сети;
- низкие скорости в свободном сечении аппарата не позволяют очищать требуемые объемы вентвоздуха.

В Белорусском национальном техническом университете разработаны и изготавливаются абсорбционно-биохимические установки (АБХУ) для очистки вентиляционного воздуха от вредных органических и сопутствующих веществ 2-, 3- и 4-го классов опасности. К таким веществам, которые находятся в газообразном состоянии, относятся: фенол, формальдегид, фурфурол, метанол, аммиак, акролеин, цианиды, бензапирен, триэтиламин, диметиламин, ксилол, толуол, бутилацетат, ацетон и ряд углеводородов. Основная сфера исполь-

зования этих установок – литейное, металлургическое, окрасочное, деревообрабатывающее и химическое производство.

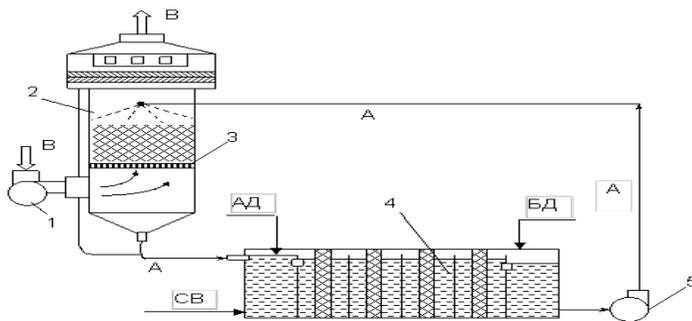
3. Абсорбционно-биохимический метод очистки

3.1. Принцип работы АБХУ

Принцип работы АБХУ основан на естественных природных процессах – растворимости вредных веществ в технической воде с последующим их биохимическим окислением при помощи микроорганизмов-деструкторов до безвредных составляющих – H_2O и CO_2 .

Основными составными частями АБХУ являются: скруббер, биореактор, вентилятор и водяной насос. В скруббере происходит улавливание вредных веществ, а в биореакторе – их нейтрализация. Циркуляция раствора происходит по замкнутому циклу «скруббер-биореактор», при этом сток в канализацию отсутствует. В связи с наличием в вентвоздухе взвешенных веществ в биореакторе предусмотрена система шламоудаления, состоящая из эрлифта и шламосборника.

Технология и конструкция установок защищены евразийским патентом и не имеют аналогов на мировом рынке газоочистного оборудования.



1 – вентилятор; 2 – абсорбер (скруббер); 3 – массообменная решетка; 4 – биореактор; 5 – насос; А – абсорбент; В – вентиляционный воздух; АД – абсорбционные добавки; БД – биогенные добавки; СВ – сжатый воздух

Рисунок 1. Технологическая схема газоочистки

3.2. Особенности микробной очистки абсорбционного раствора

Мировая тенденция в области нейтрализации вредных органических веществ обращена в сторону более широкого использования биотехнологий, так как последние обладают малой энергоемкостью и высокой степенью подобия природным процессам, протекающим в естественной среде; надежны в работе, не требуют больших трудовых затрат и расходных материалов на обслуживание и поддержание в рабочем состоянии оборудования; практически не имеют побочных продуктов, требующих дополнительных технологических приемов для их утилизации, а по капитальным и эксплуатационным затратам выгодно отличаются от других методов.

Для регенерации абсорбционного раствора микроорганизмы-деструкторы иммобилизуются в биореакторе на носителе, укрепленном на конструктивных элементах. Иммобилизация микроорганизмов на носителе является эффективным приемом, позволяющим удерживать в очистном сооружении значительную часть биомассы микроорганизмов-деструкторов.

Иммобилизации микроорганизмов дает возможность:

- интенсифицировать процесс очистки абсорбционного раствора при высоких нагрузках по субстрату;
- осуществлять глубокую очистку в условиях низких концентраций веществ;
- длительно удерживать в биореакторе штаммы-деструкторы без поступления загрязнителей;
- создавать условия, благоприятные для автоселекции штаммов.

Необходимым условием соблюдения принципа безопасности технологий с использованием микроорганизмов является получение и применение для очистки водных растворов нетоксичных и непатогенных бактерий-деструкторов, а также полная биодеструкция органических компонентов, содержащихся в абсорбенте.

Специалистами Института микробиологии НАН Беларуси выделены высокоактивные штаммы микроорганизмов-деструкторов, способных к использованию фенола, формальдегида и сопутствующих органических веществ качестве единственного источника углерода и энергии:

- *Rhodococcus erythropolis* 5D;
- *Rhodococcus erythropolis* 14Ф;
- *Rhodococcus rubber* 88Ф.

Все микроорганизмы-деструкторы, используемые в качестве биологической загрузки в абсорбционно-биохимической установке, выделены из природных источников (естественных экологических систем), т.е. не созданы искусственным путем и не содержат искусственных модификаций геномов. Микроорганизмы-деструкторы прошли токсикологическую экспертизу Министерства здравоохранения Республики Беларусь и получили положительные заключения. Препарат на основе данных микроорганизмов, используемый для биоагрузки АБХУ, не токсичен, не патогенен, не горюч, не взрывоопасен, не коррозивен, устойчив к воздействию высоких концентраций токсикантов, безвреден для окружающей среды, человека, растений.

Работающий биореактор представляет собой экосистему, в которой активность микроорганизмов-деструкторов определяется взаимодействием целого ряда биологических и абиотических факторов.

Ежесуточно для восполнения потерь на естественный влагунос и испарение водного абсорбента в биореактор добавляется 0,5-1,5 м³ технической воды и два раза в месяц для поддержания необходимых концентраций биогенных элементов (Р, N, К) в биореактор вносится 3-4 кг минеральных удобрений.

Количество удаляемого из биореактора шлама зависит от загрязненности взвешенными веществами вентвоздуха и составляет в большинстве случаев от 2 до 10 кг в неделю.

Примером эффективности биотехнологического метода очистки вентвоздуха от вредных органических соединений является работа абсорбционно-биохимической установки, функционирующей на ОАО «Витебскдрев». Исследования абсорбционных растворов действующих биореакторов показали высокую скорость микробной деструкции токсиканта, что подтверждается достаточной концентрацией биомассы микроорганизмов-деструкторов в абсорбенте (1 млн. клеток/1 мл раствора), убылью формальдегида в исследуемых образцах (до 0,05 мг/мл), а также низким показателем ХПК. Исследование микроорганизмов из биореактора показало наличие у них морфологических признаков, присущих микроорганизмам рода *Rhodococcus*, использованных при запуске биореактора. Абсорбционный раствор содержал также допустимое количество контаминирующей микрофлоры, состоящей из микроорганизмов родов *Bacillus* и *Pseudomonas*.

4. Практическое применение АБХУ

4.1. Практическое применение АБХУ на промышленных предприятиях

УП «Промышленные экологические системы» является лидером на постсоветском пространстве по количеству (более 80) эксплуатируемых на промышленных предприятиях установок по очистке вентвоздуха от вредных органических веществ. Сегодня АБХУ применяют для решения экологических проблем 42 предприятия, в т.ч. такие гиганты автомобилестроения, как ОАО «МАЗ», «Автозавод ГАЗ», ОАО «КАМАЗ-металлургия», ОАО «АЗ «УРАЛ», АО «Автодизель», а также «НПК «Уралвагонзавод», ОАО «Белорусский металлургический завод», ПТК «Гроднохимволокно», ОАО «Гродно Азот», ООО «Лебедянский машиностроительный завод», ООО «Оскольский завод нефтяного машиностроения», ЗАО «Термотрон-завод», ОАО «АЛНАС». Более 20 предприятий включили поставку АБХУ в планы технического перевооружения на 2016-2017 годы: ОАО «АвтоВАЗ», АО «Плитспичпром», ООО «Евроизол», ЗАО «Спецсантехника», ООО «СК «ПАМИР».

4.2. Практическое применение АБХУ на предприятиях деревообработки

С 2010 года АБХУ для решения экологических проблем начали применять на предприятиях деревообработки.

Таблица 1

№	Предприятие	Источник загрязнения	Объем вент-воздуха	Концентрация, мг/м ³	% очистки	Год внедрения
1	ОАО «Мостовдрев»	Пресс изготовлен ия фанеры	30	2-4	85-90	2010

продолжение таблицы 1

№	Предприятие	Источник загрязнения	Объем вент-воздуха	Концентрация, мг/м ³	% очистки	Год внедрения
2	ЗАО «Череповецкий фанерно-мебельный комбинат»	Пресс CPS 1/S фирмы «Диффенбахер»	60	40	90	2012
3	ОАО «Борисовдрев»	Линия производства плит МДФ	40	3-5	84-89	2012
4	ОАО «Витебскдрев»	Линия производства плит МДФ/ХДФ	90	средняя 4	82	2015

В перспективе во вновь проектируемых АБХУ эффективность очистки может быть повышена за счет увеличения в скруббере высоты массообменного слоя.

5. Компонентные решения для размещения АБХУ

Для решения экологических задач применяются, как правило, следующие типоразмеры АБХУ производительностью по вентвоздуху: 5, 10, 20, 30 тыс. м³/ч.

Так, например, для очистки 90 тыс. м³/ч вентвоздуха на ОАО «Витебскдрев» установлено 3 установки общим габаритом, м: 12×6×7. Общий вид стандартных АБХУ приведен на рисунке ниже.

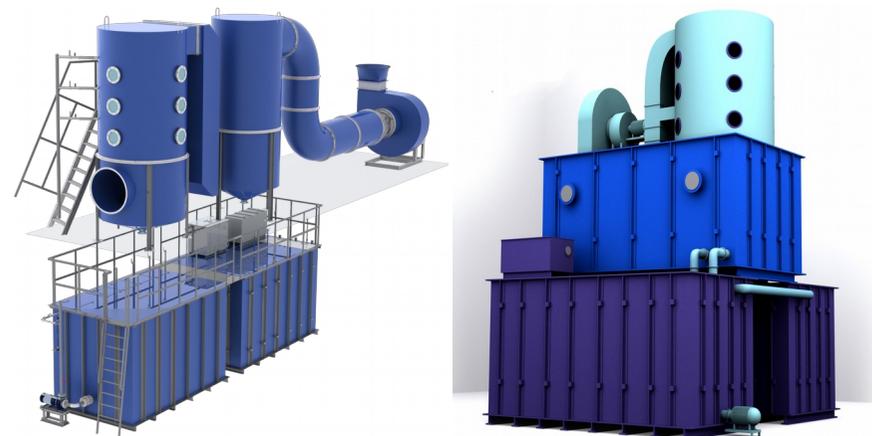


Рисунок 2. Общий вид стандартных АБХУ

Также возможно проектирование АБХУ согласно свободным площадям, предоставленным Заказчиком. Например, биореактор может размещаться в подвальном помещении, а скруббер на вентплощадке или даже на улице.

6. Преимущество АБХУ перед другими методами очистки

Востребованность наших установок объясняется следующим – в данном сегменте рынка нет альтернативного оборудования, которое отвечало бы следующим условиям:

- было многократно апробировано в промышленных условиях;
- имело опыт непрерывной эксплуатации более 20 лет;
- не снижало эффективность улавливания вредных веществ в течение всего срока эксплуатации;
- не требовало текущего и капитального ремонта (кроме вентилятора и насоса);
- было простым в обслуживании;
- имело минимальные в количественном и ценовом выражении расходные материалы;
- не образовывало вторичного загрязнения окружающей среды;
- было пожаро- и взрывобезопасным.

7. Заключение

АБХУ более чем за 20 лет непрерывной эксплуатации показали, что по совокупному показателю: функциональность, надежность, экологичность — они не имеют аналогов на рынке газоочистного оборудования. Технически решена задача очистки сложных составов (высокая температура, запыленность, наличие конденсационных веществ) вентиляционного воздуха промышленных предприятий.

Очистка сточных вод производства и применения карбаминоформальдегидных смол

А. В. Дубина, В. Н. Марцунь, И. М. Грошев – УО «ВГТ У»

В производстве ДСтП, фанеры, мебели и других древесных композиционных материалов широко применяются карбамино-, феноло- и меламиноформальдегидные смолы, среди которых в наибольшем количестве — карбаминоформальдегидные смолы (около 80 %) [1].

На деревообрабатывающих предприятиях Республики Беларусь большинство клеевых составов, которые используются в производстве фанеры ДСП, МДФ, мебельных щитов и др., получают из карбаминоформальдегидных смол (КФС).

Предприятия по производству мебели, фанеры и древесностружечных плит не являются водоемкими, однако загрязняющие вещества, содержащиеся в сточных водах этих предприятий, затрудняют работу очистных сооружений [2]. Сточные воды образуются после промывки технологического оборудования используемого для приготовления, транспортировки и нанесения клеевых составов, которые содержат продукты конденсации карбамида и формальдегида и свободный формальдегид. Для промывки клеенаносящего оборудования используется горячая вода в количестве до 200 л на 1 вальцы. Клеящий состав готовится 2 раза в смену, для одной промывки емкостей требуется до 150 л воды.

Сточная вода представляет собой полупрозрачную жидкость с массовой долей формальдегида 0,1-0,5 % и сухого остатка до 10-15 %. В состав входит неотвержденная фракция КФС в водорастворимой форме, отвержденные КФС и свободный формальдегид [3].

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. Это связано с тем, что при образовании сточных вод и отверждении смолы может происходить ее гидролитическое расщепление с образованием олигомеров. В результате этого процесса остаточные метилольные группы и эфирные мостики переходят в метиленовые и метиленэфирные связи с образованием свободного формальдегида и воды. Олигомеры термически и гидролитически неустойчивы, низкомолекулярные фракции способны расщепляться,

а концевые метилольные группы являются источником выделения формальдегида.

Для очистки такого вида сточных вод среди физико-химических и химических методов очистки наибольшее распространение получили комбинированные, которые предполагают отделение растворенных КФС из сточных вод и последующую их доочистку окислительными, сорбционными, электрохимическими, фотохимическими методами [4, 5, 6, 7].

Целью настоящей работы является разработка способа обезвреживания сточных вод производства и применения КФС.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследование состава и свойств сточных вод деревообрабатывающих предприятий;
- исследование вещественного и фазового состава сточных вод;
- исследование способов очистки/доочистки сточных вод от формальдегида (сорбционный, окислительный, конденсационный, фотокаталитический, биологический);
- определение условий выделения конденсируемого продукта, с обеспечением минимального содержания формальдегида в сточных водах.

Объект исследования – сточные воды, содержащие растворенные компоненты смолы КФ-МТ-15 и свободный формальдегид.

В исследованиях использовались сточные воды, которые характеризуются содержанием формальдегида до 1 г/дм³, химическим потреблением кислорода (ХПК) жидкой фазы — до 20000 мг О₂/дм³, содержанием компонентов КФС - до 60 г/дм³, значение рН — 5-7.

Концентрацию формальдегида определяли гидроксиламиновым методом с использованием БАТ-15, значение рН растворов определяли на рН-метре рН-150, сухой остаток определяли гравиметрическим методом, ХПК - бихроматным методом.

В ходе исследований установлены закономерности фазового разделения в сточных водах, содержащих компоненты карбаминоформальдегидных смол, и факторы, которые могут оказывать влияние на состав сточных вод в процессе образования и нахождения в накопительных емкостях (температура; рН среды; концентрация компонентов клеевой композиции).

В работе представлены результаты исследования эффективности обезвреживания сточных вод методами адсорбции (с использованием адсорбентов: АГ-3, антрацита, отработанных ионитов водоподготовки АН-31, АВ-17-8, КУ-2), окислительной деструкции (H_2O_2 , реактив Фентона), фотокатализа с использованием УФ-излучения. Экспериментальное апробирование всех перечисленных методов производили после предварительного отделения растворенных КФС.

После отделения олигомерных продуктов КФС сточные воды представляют собой прозрачную жидкость с содержанием формальдегида 100-400 мг/дм³ и значением ХПК — 5000-7000 мг O_2 / дм³. Осаждение водорастворимых КФС осуществляли путем добавления к сточным водам концентрированной серной кислоты до значения рН 2. После выдержки и отделения образовавшегося осадка, сточные воды нейтрализовали суспензией $Ca(OH)_2$ для дальнейшей доочистки.

Так же в исследованиях проводились эксперименты по очистке сточных вод без предварительного отделения водорастворимых КФС с использованием лигносульфонатов. Эти же сточные воды использовались для стабилизации осадков очистных сооружений.

При обработке сточных вод адсорбентом АГ-3 максимальная степень очистки (38 % по ХПК) достигается при дозе адсорбента 40 г/дм³. При использовании антрацита (доза 25 г/дм³) наибольшая степень очистки по формальдегиду составила 25 %, а по ХПК – 30 %. Обработка проб сточных вод отработанным анионитом АН-31 позволяет уменьшить показатель ХПК на 12 %. Содержание формальдегида при этом уменьшается на 20 %.

При использовании в качестве сорбента отработанного ионита АВ-17-8 в количестве 40 г/дм³ показатель ХПК уменьшился на 41 %, а концентрация формальдегида снизилась на 74,5 %. Более высокую степень очистки в сравнении с анионитом АН-31 можно объяснить взаимодействием формальдегида с четвертичными аммонийными группами, входящими в состав ионита.

Использование КУ-2 в качестве сорбента не привело к изменению состава жидких отходов.

При обработке сточных вод пероксидом водорода показатель ХПК (при расходе пероксида водорода 13 г/дм³) уменьшился на 9 %, концентрация формальдегида на 5 % (условия проведения эксперимента рН сточных вод 6, температура 20 ± 2 °С).

Эффективность окисления реагентом Фентона зависит от

концентрации H_2O_2 и Fe^{2+} , продолжительности обработки и рН среды. Максимальный эффект обезвреживания (41 %) достигнут при расходах пероксида водорода до 13 г/дм³. При этом он значительно выше, чем при обработке только пероксидом водорода при сравнимых концентрациях окислителя (условия проведения эксперимента рН сточных вод 6, температура 20 ± 2 °С) [8]. Известно, что из всех органических соединений, альдегиды при действии УФ-излучения окисляются наиболее легко, превращаясь в карбоновые кислоты с таким же числом атомов углерода в цепи. Декарбоксилирование карбоновых кислот существенно ускоряется в присутствии катализатора TiO_2 [9].

Исследованиями эффективности очистки сточных вод от формальдегида под действием УФ-излучения установлено, что степень очистки по формальдегиду составляет 80-98 % в зависимости от дозы излучения и исходной концентрации формальдегида и растворенных КФС [10].

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.

Результаты свидетельствуют о том, что при дозе лигносульфонатов 15 % от массы сточных вод происходит наиболее полное взаимодействие функциональных групп лигносульфонатов с формальдегидом и компонентами КФС, с образованием нерастворимого комплекса, который легко отделяется от воды и обезвреживается, при этом степень очистки от формальдегида составляет 91 % [11].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности использования сточных вод производства и применения карбамидоформальдегидных смол для стабилизации осадков городских очистных сооружений. При дозах стабилизирующих агентов, при которых расход формальдегида не превышает 0,039 г/г сухого вещества осадков, он практически полностью связывается твердой фазой осадков. Стабилизация сопровождается снижением удельного сопротивления

фильтрации избыточного активного ила.

Все экспериментально опробованные способы очистки обеспечивают снижение содержания формальдегида в разных диапазонах концентраций и отличаются условиями проведения процесса.

Проведенные нами исследования позволили установить параметры для способа очистки сточных вод, при которых из них практически полностью удаляются водорастворимые компоненты карбаминоформальдегидной смолы за счет перевода их в нерастворимое состояние и последующее осаждение. При этом происходит стабилизация состава сточных вод.

Установлено, что при использовании двухстадийного отделения осадка достигается снижение концентрации КФС на 98,8 % и снижение концентрации свободного формальдегида в растворе на 90 %, поскольку он участвует в реакции поликонденсации компонентов карбаминоформальдегидной смолы. Концентрация формальдегида в стабилизированной воде (рисунок 1) (кривая 2) практически не изменяется в течение продолжительного времени в отличие от необработанной сточной воды (кривая 1).

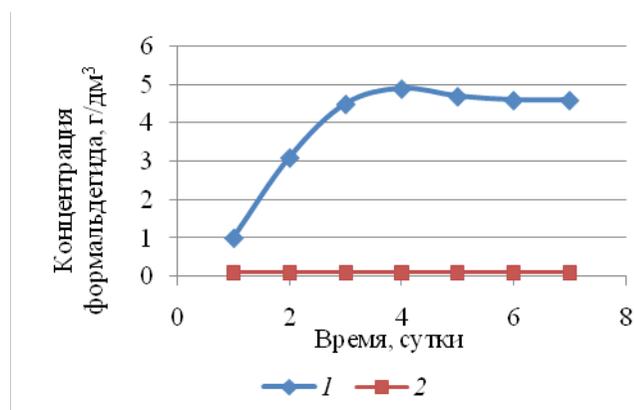
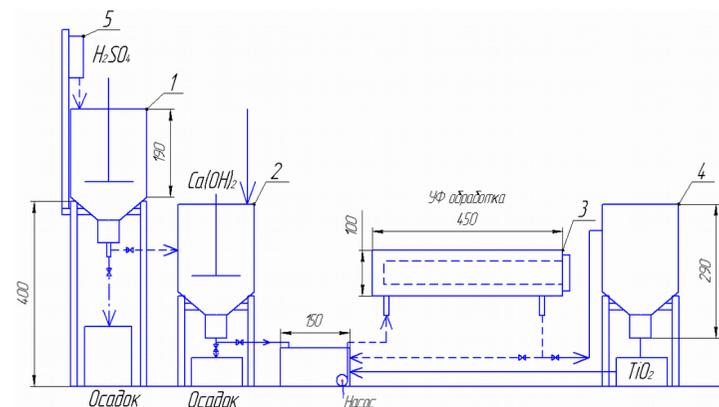


Рисунок 1. Изменение содержания формальдегида от времени хранения

Полученные после отделения олигомерных продуктов сточные воды доочищали с использованием УФ-излучения в присутствии катализатора, содержащего TiO_2 , который вносился в реактор в виде водной суспензии.

Доочистку сточных вод проводили при температуре 20 °С,

значениях рН - от 4 до 11. Обработку проводили на установке для ультрафиолетовой обработки воды, представленной на рисунке 2. Источником ультрафиолетового излучения служила УФ лампа, излучающая в диапазоне 240–320 нм и мощностью лучистой энергии 36 Вт.



1 – бак кислотного осаждения; 2 – бак щелочного осаждения; 3 – реактор УФ обработки; 4 – бак осаждения катализатора; 5 – дозирующее устройство

Рисунок 2. Схема экспериментальной установки

На основании результатов экспериментальных исследований предложен двухстадийный способ очистки, где на первой стадии из сточных вод удаляются водорастворимые компоненты карбаминоформальдегидной смолы за счет перевода в нерастворимое состояние, а на второй – вода, очищенная от взвешенных веществ, подвергается обработке источником УФ-излучения в присутствии катализатора, что позволяет достичь степени очистки сточных вод от формальдегида до 97 % и от растворенных КФС до 98,8 %.

Список литературы

1. Salamone J. C. Concise polymeric materials encyclopedia. – CRC press. 1998. Vol. 11. P. 8496–8501.
2. Доронин Ю. Г., Мирошниченко С. Н., Свиткина М. М. Синтетические смолы в деревообработке. - М.: Лесная пром-сть. 1987. -

224 с.

3. Перспективные методы обезвреживания органических загрязнений воды/ С.В. Холодкевич, Г.Г. Юшина, Е.С. Апостолова: Санкт-Петербургский центр экологической безопасности РАН // Экологическая химия. - СПб.: ТЕЗА, 1996. - 106 с..

4. Vossoughi M., Borgheai M., Salehi H. Combined Chemical and Biological Processes for the Treatment of Industrial Wastewater Containing Formaldehyde // Scientia Iranica. 2001. Vol. 8. No 3. P. 223–227.

5. Kowalik P. Chemical pretreatment of formaldehyde wastewater by selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) // Challenges of Modern Technology. 2011. Vol. 2. P. 42–48.

6. Moussavi G., Bagheri A., Khavanin A. The investigation of formaldehyde removal from aqueous solutions use of electrofenton process by aluminium and iron electrode // J. Kordestan Univ. Med. Sci. 2012. Vol. 17. P. 72–81.

7. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes / Kajitvichyanukul P. [et. al.] // J. Hazard. Mater. Vol. 135. 2006. P. 337–343.

8. Дубина А.В., Марцунь В.Н. Очистка формальдегидсодержащих сточных вод деревообрабатывающих производств/ Труды БГТУ: Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2013, № 4, с. 159-161.

9. Photolytic and photocatalytic destruction of formaldehyde in aqueous media / E.-M. Shin [et. al.] // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1562–1570.

10 Дубина А.В., Марцунь В.Н Фотокаталитическая очистка сточных вод от формальдегида/ Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2015, № 4, с. 283-287.

11 Дубина А.В., Марцунь В.Н. Использование лигносульфонатов для очистки сточных вод, содержащих компоненты карбамидо-формальдегидных смол // Вестник Витебского государственного технологического университета . — 2014. — № 27. — с. 141.