

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ЦЕЛЬЮ ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕГО РЕЦИКЛИНГА

THE METHOD OF PURIFICATION OF WASTE WATER FROM METHANOL AND FORMALDEHYDE

И.М. Арцукевич, И.Э. Гуляй

УО «Гродненский государственный университет им.Я.Купалы»
allmazz@tut.by

Используя разработанный и запатентованный эффективный, низкоэнергоемкий способ очистки сточных вод синтеза карбамидоформальдегидной смолы от метанола и формальдегида, выделен чистый метанол, который в дальнейшем может быть использован в качестве реагента.

Технологическая схема включает два этапа. Первый – формальдегид полностью удаляется из стоков в присутствии негашеной извести и гликолевого альдегида. При этом формальдегид путем самоконденсации превращается в смесь углеводов (тетрозы, пентозы, гексозы). Второй этап - низкотемпературная сепарация метанола, осуществляемая методом перегонки при пониженном давлении без подвода тепла извне.

На предприятиях по производству древесностружечных плит в цехах синтеза карбамидных смол образуются концентрированные сточные воды, которые содержат в своем составе соединения, обладающие сильным токсическим действием. По степени влияния на организм человека они относятся ко второму (формальдегид) и третьему (метанол) классу опасности. Кроме того, формальдегид внесен в список канцерогенных соединений.

Исследование сточных вод трех белорусских предприятий (ОАО «Мостодрев», ЗАО «Пинскдрев», ОАО «Мозырьдрев») показало, что их состав сходен, причем, формальдегид и особенно метанол присутствуют в крайне высоких концентрациях: 40-48 г/л и 130-210 г/л соответственно. Наличие в надсмольных водах высокой концентрации метанола объясняется тем, что данное соединение в концентрации 10- 15% присутствует в качестве ингибитора полимеризации формальдегида в исходном реагенте – формалине. Поскольку метанол в реакции синтеза смолы не участвует, то он целиком, без изменения, переходит в сточные воды.

Была реализована попытка методом дистилляции разделить сточные воды на две большие фракции: формальдегидную и метанольную. Способ основан на существенной разнице температур кипения формальдегида и метанола (-19.3°С и 64.5° С соответственно). Метанол мог бы рационально использоваться в дальнейшем в качестве технического продукта. Однако метод оказался безрезультатным. Как видно из рисунка 1, после перегонки фракции содержали не отдельные компоненты - формальдегид и метанол, - а их смесь. Т.е. сточные воды при перегонке не изменяли своего состава.

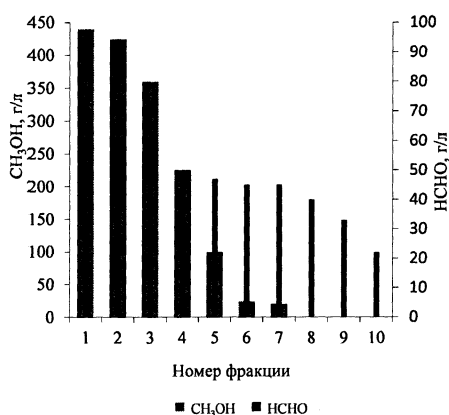
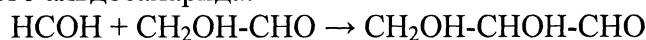


Рисунок 1 - Содержание метанола и формальдегида во фракциях, полученных с использованием метода дробной перегонки. Объем фракции – 100мл.

Далее была изучена возможность автокаталитической реакции формальдегида – превращение его в смесь сахаров. Процесс требует наличия в качестве катализатора оксида кальция. 30-минутная экспозиция при 80⁰-90⁰С приводила к превращению около 99% формальдегида в безвредные углеводы – смесь сахаров общего состава C_nH_{2n}O_n.

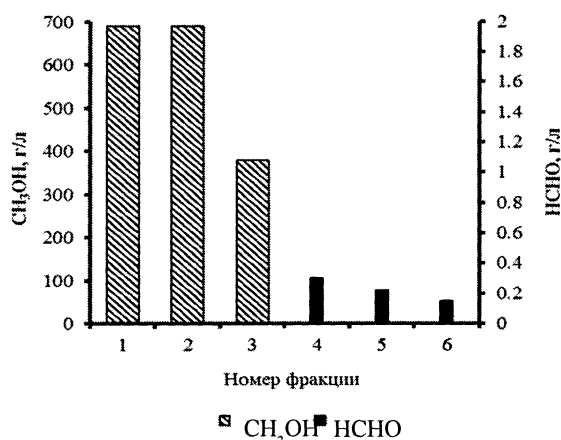
Несмотря на хорошие достигнутые показатели, высокая температура, необходимая для синтеза углеводов из формальдегида, делает способ энергозатратным. В связи с этим, возникла задача усовершенствования метода, прежде всего, снижения его энергоемкости.

Оказалось, что внесение в систему гликолевого альдегида резко активировало реакцию конверсии формальдегида в сахара и более чем в 2 раза снижало ее температуру. Согласно литературным данным, ГА в данной реакции играет ключевую роль – является «затравкой», запускает процесс синтеза сахаров. Он инициирует первую реакцию альдольной конденсации - связывает формальдегид с ГА с образованием глициринового альдегида - простейшего безвредного альдосахарида:



Глицериновый альдегид в дальнейшем вновь конденсируется с формальдегидом. Таким образом, образуется смесь сахаров (тетрозы, пентозы) общей формулы C_nH_{2n}O_n, которая стабильна даже в очень разбавленных водных растворах.

Сепарация обработанных стоков смесью негашеной извести и гликолевого альдегида осуществлялась при комнатной температуре и пониженном давлении. Как видно из рис.2, используемый подход позволил отделить чистую метанольную фракцию, которую можно использовать в дальнейшем в качестве реагента.



Образовавшийся кубовой остаток удовлетворял условиям сброса его в городской коллектор или на биохимическую очистку. Метод нами запатентован [1], опробован в условиях производства ОАО «Мостодрев» и показал высокую эффективность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ очистки сточных вод, содержащих формальдегид и метанол: пат.3278, С02F1/58, С02F1/04/ И.М. Арцукевич, Д.А. Опарин, И.Э Гуляй, И.И. Степура, Л.Я. Пикуль; заявитель Институт биохимии НАН Беларуси. – №119, заявл. 29.01.93; опубл.30.03.2000 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2000. – № 1. – С.152.