



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58285 (13) U  
(51) МПК  
C02F 1/24 (2011.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

1

2

(21) u201010724

(22) 06.09.2010

(24) 11.04.2011

(46) 11.04.2011, Бюл.№ 7, 2011 р.

(72) СТРЕЛЬЦОВА ОЛЕНА ОЛЕКСІЇВНА, ВОЛЮ-  
ВАЧ ОЛЬГА ВЯЧЕСЛАВІВНА, ПУЗИРЬОВА ІРИНА  
ВАСИЛІВНА, ЄГОРЦЕВА ВІКТОРІЯ ОЛЕКСАНД-  
РІВНА(73) ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ І.І.МЕЧНИКОВА

(57) Метод очистки воды від катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) флотацією в присутності реагенту, який відрізняється тим, що з метою зменшення кількості реагентів та скорочення тривалості процесу як реагент використовують натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-KMЦ) в кількості 0,05-0,1 мг на 1 мг вилучуваної ПАР, а флотацію проводять при рН 8-10.

Корисна модель відноситься до галузі очистки стічних вод від органічних забруднювачів, зокрема від катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) (солей алкіламонію, алкілпіридинію, четвертинних амонійних солей, а також технічних препаратів: ГПХ-ЗА, вивірнювач-А, цетазол та ін.) у широких діапазонах температур, і може бути використана для очистки стічних вод підприємств хімічної, текстильної, нафтопереробної, гірничо-збагачувальної, машинобудівної галузей промисловості.

Досягнутий рівень техніки в даній області характеризується наступними прикладами:

Відоме "Пінне фракціонування катіонних ПАР" [О.О. Стрельцова в кн.: Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. Одеса: Астропринт, 1997. - 140 с.], яке полягає в тому, що через воду, яка містить ПАР, пропускають бульбашки повітря. Утворену піну збирають та направляють у відстійники.

Недоліками методу є невелика швидкість процесу, утворення великого об'єму піни та висока залишкова концентрація ПАР, що вилучається.

Відома "Сорбція катіонних ПАР на природних сорбентах" [А.Н. Царёв, М.А. Пономарёв, Н.И. Дронова, А.И. Сучков, П.Е. Остапенко. - Обогащение руд, 1973, вып. 2 (104), С. 8-10]; "Природные сорбенты в процессах очистки воды." [Ю.И. Тарасевич, Київ, Наук. думка, 1981. - 208 с.], яка полягає в тому, що у воду додають необхідну кількість природного сорбенту, перемішують. По закінченню процесу сорбент відділяють і направляють у відповідне сховище.

Недоліками відомого методу є сильне набрякання у воді природних сорбентів, труднощі їх

утилізації та регенерації, а також у зв'язку з обмеженістю родовищ глини вони не отримали широкого розповсюдження в технології очистки стічних вод від катіонних ПАР.

Відомий, найбільш близький за технічною сутністю і досягаємому результату (прототип) є "Метод очистки воды від катіонних поверхнево-активних речовин" по патенту України № 71266А, опубл. 15.12.2003, який полягає в тому, що очистку стічних вод від катіонних ПАР проводять флотацією в присутності органічних реагентів. В розчин послідовно вводять суміш малої кількості нафтових вуглеводнів (СМНВ) в кількості 0,01-0,05 мг на 1 мг вилучуваної ПАР і аніонного флокулянту поліакриламід (ПАА-1) в кількості 3 мг/л, а флотацію проводять при рН 9,5-11.

Недоліками відомого методу є висока витрата запропонованого органічного реагенту СМНВ та його токсичність, необхідність його емульгування, енергоємність, використання коштовного флокулянту (ПАА-1), тривалість проведення флотації, трудомісткість всього процесу обробки.

Задача на рішення якої спрямована запропонована корисна модель - зменшення кількості реагентів, усунення енергоємної стадії емульгування, скорочення тривалості флотації, скорочення труд- та енерговитрат проведення процесу очистки.

Поставлена задача досягається методом очистки воды від катіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) флотацією в присутності реагенту, який відрізняється тим, що з метою зменшення кількості реагентів та скорочення тривалості процесу в якості реагенту використовують натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (Na-KMЦ) в кількості

(13) U

(11) 58285

(19) UA

0,05-0,1 мг на 1 мг вилучуваної ПАР, а флотацію проводять при рН 8-10.

Для здійснення методу в воду, що підлягає очистці (кількість катіонної ПАР - 50 мг/л) вводять Na-КМЦ. Реагент використовують у вигляді хімічно інертного порошку. В нижній шар води подають під тиском повітря. Бульбашки повітря спливають на поверхню, захоплюючи за собою продукт, що містить катіонну ПАР. Пінний концентрат, що утворюється на поверхні, вилучають за допомогою механічних скребків.

Випробування проводили на лабораторній машині марки Л 136<sup>В</sup>-ФЛ виробництва ВНІПІ "Механобр", що забезпечує подібність процесу, який протікає в сучасній флотаційній машині.

Для визначення оптимальної кількості (q) реагенту Na-КМЦ проводили досліді при однаковій кількості катіонної ПАР (50 мг /л), рН середовища 6, температурі 18-20 °С.

Отримані результати приведені в табл. 1.

Таблиця 1

йодид гексадецилпіридинію	ГПХ-3А (техн. КПАР)	Цетазол (техн. КПАР)	q (Na-КМЦ), мг на 1 мг ПАР
ступінь вилучення ( $\alpha$ ), %			
62	80	76	0
95	90	89	0,05
100	95	99	0,1
100	99	98	0,5

Як видно з табл. 1, ступінь флотаційного вилучення катіонних ПАР досягає свого максимального значення (90-99 %) при витраті реагенту в кількості 0,05-0,1 мг на 1 мг ПАР. Подальше збільшення витрати реагенту незначно приводить до підвищення ступеня вилучення катіонних ПАР. Важли-

вий і той факт, що після процесу очистки води в ній не знаходиться введений реагент.

Вплив рН середовища на ступінь флотаційного вилучення ( $\alpha$ ) ПАР при однаковій дозі реагенту (0,05 мг Na-КМЦ на 1 мг ПАР) і температурі 18-20 °С приведено в табл. 2.

Таблиця 2

йодид гексадецилпіридинію	ГПХ-3А (техн. КПАР)	Цетазол (техн. КПАР)	рН
ступінь вилучення ( $\alpha$ ), %			
90	89	90	4
95	90	91	6
98	92	92	8
99	94	93	10

Як видно з табл. 2, максимальний ступінь флотаційного вилучення ( $\alpha$ ) катіонних ПАР спостерігається при рН 8-10. Подальше зменшення рН води незначно знижує ступінь їх флотаційного вилучення.

Були проведені досліді по флотаційному вилученню ГПХ-3А за допомогою реагенту (0,05 мг

Na-КМЦ на 1 мг ПАР) при температурі 18-20 °С і рН води 6 з розчинів, які містять неорганічні електроліти з концентрацією 0,1 моль/л. Вплив неорганічних електролітів на ступінь вилучення ( $\alpha$ ) ГПХ-3А наведений в табл. 3.

Таблиця 3

ступінь вилучення ( $\alpha$ ), %	електроліт
95	KCl
98	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
99	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Досліді показали, що ефективність очистки в описаних вище умовах не знижується - ступінь флотаційного вилучення складає 99 %, піна відсутня.

З метою скорочення часу флотаційної обробки до розчину йодиду гексадецилпіридинію додавали

реагент - Na-КМЦ у кількості 0,05 мг на 1 мг ПАР при однаковій концентрації катіонної ПАР (50 мг/л) і рН води 6 та проводили порівняння з прототипом (табл. 4).

Таблиця 4

ступінь вилучення ( $\alpha$ ), %		час флотації, хв.
Прототип (СМНВ+ПАА-1)	Na-КМЦ	
70	85	3
75	95	5
91	99	10
97	99	15
98	99	20
98	99	25

Отримані результати свідчать про перевагу запропонованого методу у порівнянні з відомим. Використання Na-КМЦ дозволяє зменшити час флотаційної обробки розчину, необхідної для практично повного вилучення ПАР (99 %), з 25 до 10 хв.

Метод ілюструється прикладами:

Приклад 1.

В камеру флотаційної машини поміщали 1 л розчину, який містив 50 мг ГПХ-3А і додавали Na-КМЦ у кількості 0,01 мг на 1 мг ПАР, рН розчину 6. Після 1 хв перемішування розчин флотували 10 хв та фотометрично аналізували на вміст ГПХ-3А. Визначили, що ступінь флотаційного вилучення ( $\alpha$ ) складав 89 %, при об'ємі пінного продукту - 3 %. При підвищенні дози реагенту до 0,05 мг на 1 мг ПАР ступінь флотаційного вилучення ( $\alpha$ ) збільшився на 10 % і склав 99 %, при об'ємі піни - 1 %.

Приклад 2.

Умови ті ж, що й у прикладі 1, за винятком того, що вилучали ГПХ-3А із розчинів, які містили неорганічні електроліти (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) з концентрацією 0,1 моль/л. В розчин додавали Na-КМЦ у кількості 0,05 мг на 1 мг ПАР і визначили,

що ступінь флотаційного вилучення ( $\alpha$ ) ГПХ-3 А складав 95-99 %, піна була відсутня.

Таким чином, використання в якості реагенту доступної та нетоксичної речовини - натрієвої солі карбоксиметилцелюлози дозволяє спростити технологію очистки води, що веде до скорочення часу обробки стічних вод, виключаючи використання двокомпонентного реагенту (токсичного СМНВ і ПАА-1) та стадію емульгування СМНВ. Час флотації скорочується від 20 хв до 10 хв. Метод відрізняється не тільки недефіцитністю, дешевизною використаного реагенту-осаджувача та технічною простотою, але і високою ефективністю очистки (99 %), що сприяє охороні навколишнього середовища. Після процесу очистки води в ній не міститься Na-КМЦ. Важливим достоїнством запропонованого методу також є можливість обробки стічних вод, які містять неорганічні електроліти та завислі частинки. Також очищена вода може використовуватися у повторному технологічному процесі на підприємстві, що дає значний економічний ефект.