



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **58930** (13) **U**  
(51) МПК (2011.01)  
C02F 1/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

**(54) ФЛОТАЦІЙНИЙ МЕТОД ВИЛУЧЕННЯ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ СТІЧНИХ ВОД**

1

2

(21) u201012619

(22) 25.10.2010

(24) 26.04.2011

(46) 26.04.2011, Бюл.№ 8, 2011 р.

(72) СТРЕЛЬЦОВА ОЛЕНА ОЛЕКСІВНА, САЗОНОВА ВАЛЕНТИНА ФЕДОРІВНА, ВОЛЮВАЧ ОЛЬГА ВЯЧЕСЛАВІВНА, ПУЗИРЬОВА ІРИНА ВАСИЛІВНА, ЄГОРЦЕВА ВІКТОРІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

(73) ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА

(57) Флотаційний метод вилучення катіонних поверхнево-активних речовин, що відбувається у флотаційній камері в присутності адсорбенту (флотаційний носій), який **відрізняється** тим, що як флотаційний носій використовують порошок крохмалю при його масовому співвідношенні з катіонними поверхнево-активними речовинами 1:1, а додаткова мінералізація обробляючих розчинів сприяє інтенсифікації процесу очистки при рН 6-8.

Корисна модель відноситься до галузі очистки низько концентрованих розчинів від катіонних поверхнево-активних речовин - КПАР (індивідуальні КПАР: солі алкілпіридинію, алкіламонію, четвертинні амонійні солі; технічні КПАР: ГІПХ-ЗА, вирівнювач-А, цетазол та ін.), і може бути використана при очистці технологічних водних розчинів і стічних вод підприємств текстильної, лакофарбової, хімічної, нафтопереробної та інших галузей промисловості.

Досягнутий рівень техніки в даній області характеризується наступними прикладами.

Відоме „Пінне фракціонування катіонних поверхнево-активних речовин” [О.О. Стрельцова. "Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод." - Одеса: Астропринт, 1997. - 140с.], яке полягає в тому, що через воду з певним вмістом поверхнево-активних речовин (ПАР), пропускають під тиском бульбашки повітря. Утворену піну, що містить значну кількість рідини, збирають, направляють у відстійники або для повторної флотації розчину ПАР, або для подальшого руйнування піни за допомогою піногасників.

Недоліки методу пінного фракціонування (безреагентна флотація): залишкова концентрація КПАР у розчині є в 10-30 раз більшою за їх граничнодопустиму концентрацію (0,05-0,5 мг/л); тривалий час процесу очистки 20-40 хв; утворення значного об'єму піни (20-30% від об'єму очищеної

води), що супроводжується необхідністю побудови герметично закритих ємностей, а це пов'язано з певними конструктивними і, найголовніше, експлуатаційними труднощами.

Відома "Адсорбція катіонних поверхнево-активних речовин" [Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. Адсорбция на глинистых минералах. - К.: Наук. думка, 1975. - 352с.; А.М. Когановский. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки очистки сточных вод. - К.: Наук. думка, 1983. - 240с.], яка полягає в тому, що в розчин КПАР при перемішуванні додають певну кількість природного адсорбенту, який по закінченню процесу очистки відділяють і направляють у відповідне сховище.

Недоліки методу адсорбції: неможливість досягнення повного вилучення КПАР із мінералізованих технологічних водних розчинів і стічних вод; процес обробки розчинів триває більше 20 хв; сильне набрякання у воді природних адсорбентів, труднощі при їх утилізації та регенерації, обмеження родовищ глин.

Відомий, найбільш близький за технічною суттєвістю і досягаемому результату "Способ очистки сточных вод от катионных поверхностно-активных веществ" за авт. св. СРСР №1640120 А1, опубл. 01.07.1991. Для здійснення методу технологічні водні розчини та стічні води, забруднені КПАР, обробляють при рН 11 дициандиамідформальдегідною смолою (ДДАМ) в кількості 0,04-0,06 мг ДДАМ на 1 мг КПАР, причому ДДАМ одночасно виконує функції адсорбенту і збирача (так званий

(13) **U**  
(11) **58930**  
(19) **UA**

"флотаційний носій"). Утворений осад відділяють флотацією. Метод забезпечує при вище вказаних умовах 98-100% ступінь очистки води від КПАР при відсутності піни. Крім того, скорочується час флотаційної обробки розчинів від 20 до 7-10 хв у порівнянні з пінним фракціонуванням і адсорбцією.

Недоліки відомого методу: ефективність процесу вилучення КПАР погіршується при дозі (q) реагенту (0,04>q≥0,1) мг ДДАМ на 1 мг КПАР, що в технології очистки води потребує ретельної уваги технологів; при оптимальній дозі ДДАМ (0,04-0,06 мг ДДАМ на 1 мг КПАР) у присутності мінеральних солей даний метод є менш ефективним; використання коштовного та високотоксичного реагенту ДДАМ; доведення до pH 11 технологічних розчинів та деяких стічних вод (зазвичай мають pH 6-8), що підлягають очистці від КПАР, на що додатково витрачається час і кошти.

Задача, на рішення якої спрямована запропонована корисна модель, - досягнення повного вилучення КПАР із мінералізованих водних розчинів при загальному скороченні часу очистки, відсутності піни і використанні доступного, не коштовного і нешкідливого для навколишнього середовища, реагенту.

Поставлена задача досягається методом флотаційної очистки розчинів від катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР), що відбувається у флотаційній камері в присутності адсорбенту (флотаційний носій), який відрізняється тим, що як флотаційний носій використовують порошок крохмалю при його масовому співвідношенні з КПАР 1:1, а додаткова мінералізація обробляючих розчинів сприяє інтенсифікації процесу очистки при pH 6-8.

Для здійснення методу в воду, що підлягає флотаційній очистці від КПАР, вводять певну кількість флотаційного носія (1 мг крохмалю на 1 мг КПАР). В нижню частину флотаційної камери, де знаходиться оброблюємий розчин КПАР, подають під тиском повітря. Бульбашки повітря спливають на поверхню, захоплюючи з собою продукт, що містить КПАР. Пінний концентрат у вигляді тонкої плівки знімають за допомогою механічних скребків.

Випробування проводили на аналогічній за принципом дії сучасній флотаційній камері лабораторній машині марки Л 136<sup>В</sup>-ФЛ виробництва ВНІПІ "Механобр".

Для визначення оптимальної дози (q) крохмалю досліді проводили при незмінній концентрації (50 мг/л) іодиду гексадецилпіридинію (ІГДП), ГПХ-ЗА (техн.), цетазолу (техн.). Вилучення КПАР відбувалося при pH 6 і температурі 18-20°C.

Отримані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Доза (q) крохмалю, мг на 1 мг КПАР	Ступінь (а) флотаційного вилучення КПАР, %		
	ІГДП	ГПХ-ЗА	цетазол
0	62	80	76
0,1	75	84	80
0,5	82	85	86
1,0	90	92	93
2,0	90	92	93
5,0	90	92	94

Як видно з табл. 1, ступінь флотаційного вилучення КПАР досягає свого максимального значення (90-93%) при дозі крохмалю 1 мг на 1 мг КПАР, причому це співвідношення не змінюється в залежності від того, яке ПАР вилучається чисте або технічне. Введення надлишкової кількості крохмалю не спричинює погіршення процесу очистки, що є дуже важливим для технологів у випадку випадкового передозування реагенту.

При однаковій дозі реагенту (1 мг крохмалю на 1 мг КПАР) ступінь (а) флотаційного вилучення КПАР не змінюється при подальшому підлучуванні розчинів до pH 8. Вибір значень pH середовища 6-8 обумовлений тим, що саме такі значення pH мають більшість технологічних водних розчинів і стічних вод, що потребують проведення глибокої очистки від КПАР. У випадку аварійного зливу у стічні води технологічних розчинів з pH>8 ефективність процесу вилучення КПАР збільшується.

Досліди по флотаційному вилученню ГПХ-ЗА за допомогою реагенту (1 мг крохмалю на 1 мг КПАР), проведені на серії модельних розчинів, які містять неорганічні електроліти в інтервалі концентрацій від 100 до 8200 мг/л (такі кількості електролітів звичайно містяться в стічних водах текстильних підприємств), показали (табл. 2), що додаткова мінералізація розчинів лише сприяє більшому вилученню із них КПАР (температура 18-20°C, pH води 6). Ступінь вилучення КПАР при відсутності піни склав - 100%.

Таблиця 2

Електроліт	Концентрація електроліту, моль/л	Ступінь (а) флотаційного вилучення ГПХ-ЗА, %
KCl	0,03	91
	0,1	95
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03	97
	0,1	98
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,03	99
	0,1	100

Залишкова концентрація КПАР (до 2 мг/л) у розчинах, що підлягали флотаційній обробці, відповідають вимогам по їх скиданню в міську каналізацію.

Порівняння отриманих даних по запропонованому методу вилучення КПАР (50 мг/л) з результатами відомого методу наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Доза (q) реагенту, мг на мг КПАР	Ступінь (а) флотаційного вилучення цетазолу, %
0	76
реагент - крохмаль	пропонуємий метод (рН 6-8)
0,5	86
1,0	93
2,0	93
5,0	94
1,0 [0,1 М неорг. ел-т]	100
реагент - ДДАМ	відомий метод (рН 11)
0,03	86
0,05	100
0,1	87
0,2	70
0,4	65
0,05 [ наявність не-орг. ел-ту]	80

Отримані результати свідчать про перевагу запропонованого методу у порівнянні з відомим: токсичний реагент ДДАМ замінюється на дешевий, доступний та нетоксичний крохмаль; передозування реагенту не спричинює погіршення процесу вилучення КПАР; технологічні водні розчини та стічні води, що містять КПАР і підлягають флотаційній обробці, мають значення рН 6-8, а тому їх непотрібно додатково підлужувати; можуть бути успішно використані для очистки мінералізованих розчинів.

Метод ілюструється наступними прикладами:

Приклад 1

В камеру флотаційної машини поміщали 1 л розчину, який містив 50 мг ІГДП, і додавали поро-

шок крохмалю у кількості 1 мг на 1 мг КПАР, рН розчину - 6. Після 1 хв перемішування розчин флотували 7 хв та фотометрично аналізували на остаточний вміст у ньому ІГДП. Визначили, що після флотаційної обробки розчинів залишкова концентрація КПАР зменшується від 16 до 5 мг/л у порівнянні з пінним фракціонуванням, а ступінь (а) флотаційного вилучення КПАР відповідно збільшився з 69 до 90%. Об'єм пінного продукту зменшився з 28 до 1-2%.

Приклад 2

Умови ті ж, що й у прикладі 1, за винятком того, що вилучали ІГДП (50 мг/л) 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, рН середовища - 6. В розчин додавали порошок крохмалю у кількості 1 мг на 1 мг КПАР і визначили, що ступінь флотаційного вилучення (а) ІГДП склав 99-100%, піна відсутня.

Приклад 3

Умови ті ж, що і в прикладі 2, але очистку проводять від ГПХ-ЗА (50 мг/л). Ступінь флотаційного вилучення (а) від ГПХ-ЗА склав 98-100%, піна відсутня.

Таким чином, використання в якості реагенту доступного, некоштовного і нешкідливого для людей реагенту порошку крохмалю в кількості 1 мг на 1 мг КПАР (при більшій кількості реагенту ефективність процесу очистки не зменшується) дозволяє у порівнянні з відомими методами досягти повного вилучення КПАР (до 100%) із мінералізованих водних розчинів при відсутності піни (утворюється тонка плівка) і загальному скороченні часу очистки до 5-8 хв за рахунок скорочення підготовчої стадії обробки: не треба регулювати значення рН води, оскільки значення рН багатьох технологічних водних розчинів і стічних вод, що містять КПАР, вже дорівнює 6-8. Очищена вода може використовуватися у повторному технологічному процесі на підприємствах текстильної, шкіряної, лакофарбової, хімічної, нафтопереробної та інших галузей промисловості, що дає значний економічний ефект.