



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 102904

(13) C2

(51) МПК

C02F 1/24 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2011 14923

(22) Дата подання заявки: 16.12.2011

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: 27.08.2013

(41) Публікація відомостей  
про заявку: 26.11.2012, Бюл.№ 22

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: 27.08.2013, Бюл.№ 16

(72) Винахідник(и):

Стрельцова Олена Олексіївна (UA),  
Волювач Ольга Вячеславівна (UA),  
Гросул Аліна Олександрівна (UA)

(73) Власник(и):

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА,  
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

UA 83168 C2; 10.06.2008;

FR 2271180; 12.12.1975;

US 5308499; 03.05.1994;

SU 1708769 A1; 30.01.1992;

SU 880997; 15.11.1981;

RU 2101231 C1; 10.01.1998;

SU 854887; 17.08.1981;

JP 2000229282 A; 22.08.2000.

«Очистка сточных вод от поверхностно-  
активных веществ флотацией» Е.А.

Стрельцова, Е.А. Хромышева, О.В.

Волювач, О.Г. Мунтян; 12.05.2009;

«Извлечение ионогенных поверхностно-  
активных веществ из водных растворов

методом сорбционной микрофлотации»

О.О. Хромышева, В.О. Хромышев; Труды

Одесского политехнического университета,

2008, вып. 2 (30);

## (54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД НЕІОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

(57) Реферат:

Винахід належить до способів очистки води від неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР) і може використовуватися на підприємствах, які виробляють, а також використовують ПАР, зокрема у хімічній, текстильній, шкіряній, машинобудівній, гірничо-збагачувальній промисловості. Завдяки використанню гексаціаноферату (III) калію або гексаціаноферату (II) калію в кількості 0,50-0,65 мг на 1 мг НПАР і проведенню флотації в широкому діапазоні рН середовища (4÷10) значно спрощується і здешевлюється процес очистки води від НПАР. Також за рахунок усунення трудомісткої стадії регенерації адсорбентів суттєво скорочується час здійснення процесу очистки з можливістю використання вилученої НПАР у промисловості будівельних матеріалів.

UA 102904 C2



Винахід належить до галузі очистки стічних вод від органічних забруднювачів, зокрема від неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР) (індивідуальні НПАР: Твіни різних марок; технічні НПАР: ОП-7, °С-20, савентол, синтанол ДС-10, стеарокс-920, проксанол ЦЛ-3, пропінол Б-400, жиринокс-С, синтанол АПСЕ-12 та ін.) у широких діапазонах значень рН середовища, і може бути використаний для очистки стічних вод промисловості: будівельних матеріалів, лакофарбової, мікробіологічної (при удосконаленні технологічних процесів на основі регулювання піноутворення при ферментації, біосинтезі білка тощо), хутряної (при інтенсифікації процесів вичинки хутряної сировини і підвищення його якості шляхом регулювання умов змочування волосся, капілярів, шкурок у процесах відмочування, дублення, знежирювання), целюлозно-паперової, хімічної, вугільної, нафтопереробної і нафтохімічної та для очистки стічних вод підприємств чорної металургії. Крім того, пропонується спосіб може бути використаний для очистки побутових стічних вод і технологічних водних розчинів виробництва товарів побутового призначення (порошкоподібні синтетично миючі засоби - СМЗ, пастоподібні та рідкі СМЗ, посилювачі для хімічної чистки), хімічних волокон, синтетичних смол і пластмас, шкіряного і текстильного виробництва.

Досягнутий рівень техніки в даній області характеризується наступними прикладами:

1. Відоме "Пінне фракціонування неіоногенних поверхнево-активних речовин" [А.М. Когановский, Н.А. Клименко. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. - К.: Наукова думка, 1978. - 176 с; В.В. Пушкарев, Д.И. Трофимов. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. - М.: Химия, 1975. - 144 с; Способ обработки сточных вод флотацией. Патент Франції на винахід № 2271180, опубл. 12.12.75; Способ флотационной очистки сточных вод, загрязненных нефтяными продуктами, машинными маслами и синтетическими поверхностно-активными средствами. Авт. св. ЧССР № 171933, опубл. 15.03.78], яке полягає в тому, що через воду, яка містить НПАР, пропускають бульбашки повітря. Утворену піну збирають та направляють у відстійники.

Недоліками способу є замала швидкість процесу при значній залишковій концентрації НПАР у відпрацьованих розчинах, досить великий (до 30 %) об'єм піни. Слід зазначити, що саме піноутворення є органолептичним показником токсичної дії НПАР на водне середовище.

2. Відома "Адсорбція неіоногенних поверхнево-активних речовин" на адсорбентах різного типу [Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. Адсорбция на глинистых минералах. - К.: Наук. думка, 1975. - 352 с; А.М. Когановский. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки очистки сточных вод. - К.: Наук. думка, 1983. - 240 с], яка полягає в тому, що у воду, забруднену НПАР, вводять адсорбент, який по закінченні процесу очистки відділяють, оброблюють для відновлення його адсорбційних властивостей відповідними реагентами або при їх втраті направляють у відповідне сховище.

Недоліки способу адсорбції: неможливість досягнення повного вилучення НПАР, особливо за високих температур; необхідність дотримання певних вимог щодо вибору адсорбенту з достатнім розміром активних пор; процес обробки розчинів триває 40-60 хв.; спостерігається сильне набрякання у воді природних адсорбентів; виникають певні труднощі при регенерації адсорбентів і утилізації вилучуваних НПАР.

Відомий, найбільш близький за результатом, що досягається, (прототип) "Спосіб очистки води" (Патент України на винахід № 83168, опубл.: 30.12.2008, Бюл. № 11), який полягає в тому, що вилучення НПАР із водних розчинів проводять адсорбцією на фільтросорбі і процес здійснюють у присутності аеросилу, при масовому співвідношенні аеросил:фільтросорб, яке становить 1:(5-7).

Недоліками відомого способу за прототипом є: занадто висока тривалість процесу обробки води, що містить подальшу стадію регенерації сорбенту, використання як реагенту двох компонентів, неможливість використання НПАР у подальших цілях практичного характеру.

Задача, на рішення якої спрямовано запропонований винахід, - зменшення кількості реагенту, здешевлення, спрощення, суттєве скорочення часу процесу очистки води від НПАР за рахунок усунення трудомістких стадій приготування модифікованих адсорбентів, їхньої подальшої регенерації і можливість повторного використання НПАР у різних технологічних процесах.

Поставлена задача досягається способом очистки води від неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР) флотацією в присутності реагенту, який відрізняється тим, що як реагент використовують гексаціаноферат (III) калію або гексаціаноферат (II) калію в кількості 0,50-0,65 мг на 1 мг вилучуваної НПАР, а флотацію проводять при рН 4-10, що значно спрощує процес очистки.

Вибір як реагенту-збирача НПАР гексаціаноферату (III) калію або гексаціаноферату (II) калію був обумовлений можливістю їх сумісного знаходження у побутових стічних водах, у стічних водах підприємств текстильної та хімічної промисловості.

Для здійснення способу в воду, що підлягає очищенню від неіоногенних ПАР з концентрацією 100 мг/л, вводять гексаціаноферат (III) калію або гексаціаноферат (II) калію у визначеній оптимальній кількості. Реагенти використовують у вигляді водного розчину. В нижній шар води через пористу пластинку під тиском подають повітря. Бульбашки повітря спливають на поверхню, захоплюючи за собою продукт, що містить НПАР. Пінний концентрат, утворений під час флотації на поверхні, вилучають за допомогою механічних скребків.

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

Для визначення оптимальної кількості (q) реагенту гексаціаноферату (II) калію та гексаціаноферату (III) калію досліди проводили при однаковій концентрації неіоногенних ПАР (100 мг/л): індивідуальної НПАР - Твіну-21 (продукт взаємодії спирту сорбіту, окиси етилену і лауринової кислоти, містить 4 оксіетильні групи) та технічних НПАР - ОП-7 і ОС-20 (ОП-7 - моноалкіленовий ефір поліетиленгліколю  $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ , де  $n = 8-10$ ,  $m = 6-7$  і ОС-20 - моноалкіленовий ефір поліетиленгліколю  $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$ , де  $n = 14-18$ , містить 20 оксіетильних груп  $m = 20$ ).

Отримані результати флотаційної обробки НПАР-вмісних водних розчинів з рН 5-6 і температурою 18-20 °С наведені у табл. 1-2.

Таблиця 1

$q(K_4[Fe(CN)_6])$ , мг на 1 мг НПАР	ОП-7 (техн. НПАР)	ОС-20 (техн. НПАР)	Твін-21 (індив. НПАР)
ступінь ( $\alpha$ ) флотаційного вилучення, %			
0	60	60	60
0,05	72	68	82
0,10	79	70	85
0,50	93	92	88
0,65	86	80	94
1,00	93	87	92
6,50	90	77	90

Таблиця 2

$q(K_3[Fe(CN)_6])$ , мг на 1 мг НПАР	ОП-7 (техн. НПАР)	ОС-20 (техн. НПАР)	Твін-21 (індив. НПАР)
ступінь ( $\alpha$ ) флотаційного вилучення, %			
0	60	60	60
0,05	74	70	83
0,10	77	74	88
0,50	86	84	91
0,65	93	90	96
1,00	92	76	96
6,50	89	88	92

Як видно з табл. 1, ступінь флотаційного вилучення НПАР при тривалості процесу флотації 15 хв. досягає свого максимального значення (92-94 %) при витраті гексаціаноферату (II) калію в кількості 0,50 мг на 1 мг технічного НПАР (ОП-7, ОС-20) і в кількості 0,65 мг на 1 мг індивідуальної НПАР (Твін-21). При використанні як реагенту гексаціаноферату (III) калію (табл. 2) його оптимальна витрата, при якій досягається найбільше вилучення досліджуваних як індивідуальної ( $\alpha = 96$  %), так і технічних НПАР ( $\alpha = 90-93$  %) складає 0,65 мг на 1 мг НПАР. При ступені флотаційного вилучення НПАР  $\alpha = 90-96$  % їх залишкова концентрація у відпрацьованих розчинах, яка була визначена фотоколориметрично з похибкою  $\pm 1$  % з використанням індикатору хромазуролу і ацетатно-аміачного буферного розчину (значення рН якого дорівнювало 7), відповідає нормам їх скидання у міську каналізацію, враховуючи і той факт, що дані НПАР ( $ПДК_{\text{в воді}} = 0,1$  мг/л) за критерієм біорозкладання належать до м'яких ПАР. Також важливе, що після процесу очищення води в ній не міститься введений реагент (введений у оптимальній кількості 0,50-0,65 мг на 1 мг НПАР), який повністю зв'язується з НПАР, утворюючи з ним малорозчинні комплексоподібні сполуки. При малих витратах реагенту процес флотації є менш ефективним і протікає у пінному режимі, а при встановленій дозі реагентів ефективність

процесу флотації суттєво зростає, причому ступінь переходу розчину НПАР у пінний продукт зменшується з 20-30 % до 2-5 %. Подальше збільшення дози реагентів до 6,5 мг на 1 мг вилучуваної НПАР негативно впливає на ефективність процесу флотаційної обробки НПАР-вмісних водних розчинів. Це може бути враховано при очистці стічних вод хімічної та текстильної промисловості, де обидва компоненти (НПАР, гексаціаноферат (III) калію) одночасно присутні.

У табл. 3 наведено дані з розчинності (критичної концентрації міцелоутворення - ККМ) продуктів взаємодії Твіну-21 з гексаціанофератом (II) калію та гексаціанофератом (III) калію і показано зв'язок ККМ зі ступенем флотаційного вилучення НПАР при дозі реагенту 0,65 мг на 1 мг Твіну-21.

Таблиця 3

Твін-21 + реагент	ККМ, моль/л	ступінь ( $\alpha$ ) флотаційного вилучення, %
Твін-21	$1,0 \cdot 10^{-4}$	60
Твін-21+K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$0,4 \cdot 10^{-5}$	96
Твін-21+K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$0,5 \cdot 10^{-5}$	89

Із даних табл. 3 видно, що розчинність (ККМ) Твіну-20 при введенні реагенту зменшується на два порядки як при використанні K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], так і при використанні K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Зменшення значення ККМ, що спостерігається, значно відображається на результатах флотації: ступінь флотаційного вилучення Твіну-21 у відсутності реагенту складає 60 %, а в присутності реагенту зростає приблизно на 30-35 %. Максимальний ступінь флотації 96 % досягається при використанні K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], при цьому ступінь переходу розчину НПАР у пінний малорозчинний продукт складає 2 %.

Вплив рН середовища на ступінь флотаційного вилучення ( $\alpha$ ) НПАР при однаковій дозі реагенту 0,5 мг гексаціаноферату (II) калію на 1 мг НПАР і температурі 18-20 °С представлено в табл. 4.

Таблиця 4

рН	ОП-7 (техн. НПАР)	ОС-20 (техн. НПАР)	Твін-21 (індив. НПАР)
ступінь ( $\alpha$ ) флотаційного вилучення, %			
4	97	95	94
6	93	92	88
8	94	92	90
10	94	93	89

Як видно з табл. 4, зміна значень рН розчину практично не впливає на ступінь флотаційного вилучення НПАР в діапазоні рН 6-10. Незначне підвищення ступеня флотаційного вилучення індивідуальної НПАР Твіну-21 і технічних НПАР: ОП-7 і ОС-20, в кислому середовищі пов'язано з більшою протонізацією поліоксіетиленового ланцюга, завдяки чому при рН 4 НПАР поведуть себе як "псевдокатіонні ПАР". Флотаційну обробку НПАР-вмісних сильноокислих (рН 1-3) гарячих технологічних водних розчинів і сильноокислих стічних вод неможна здійснювати з однієї причини: гексаціаноферат (II) калію у присутності кислот і гексаціаноферат (III) калію при нагріванні з розбавленими сильними кислотами розкладаються.

Техніко-економічний показник очистки води від НПАР за пропонуваним способом у порівнянні з прототипом наведений у табл. 5 (у всіх випадках ступінь очистки води від НПАР досягає 90-95 %).

Таблиця 5

№ п/п	Техніко-економічний показник	технічне рішення за винаходом	прототип
1.	кількість реагентів	один $K_4[Fe(CN)_6]$ або $K_3[Fe(CN)_6]$	два (фільтросорб + аеросил)
2.	оптимальна витрата реагентів	0,50-0,65 мг на 1 мг НПАР	аеросил: фільтросорб 1:(5-7) у % по масі
3	кількість додаткових технологічних операцій	ні	так (регенерація адсорбенту)
4.	загальна тривалість процесу обробки з урахуванням додаткових технол. операцій	15 хв.	60 хв.
5.	можливість повторного використання НПАР у різних технол. процесах тощо	так	ні

Одержані експериментальні дані свідчать про перевагу пропонованого способу в порівнянні з відомим. Використання гексаціаноферату (III) або гексаціаноферату (II) калію у кількості 0,50-0,65 мг на 1 мг НПАР при однаковій концентрації НПАР (100 мг/л) зменшує час очистки води від НПАР з 60 хв. до 15 хв. і усуває додаткову технологічну операцію - регенерацію адсорбенту, що веде до спрощення процесу обробки.

Спосіб ілюструється прикладами:

Приклад 1

В камеру флотаційної машини поміщали 1 л розчину, який містив 100 мг ОП-7, рН розчину 5-6. Після 3 хв. перемішування розчин флотували 15 хв. та фотоколориметрично аналізували на залишковий вміст технічної неіоногенної ПАР. Визначили, що ступінь флотаційного вилучення склав 93 % при об'ємі пінного продукту - 5 %. При введенні гексаціаноферату (II) калію у кількості 0,50 мг на 1 мг НПАР ступінь флотаційного вилучення підвищився з 60 % до 93 %, ступінь переходу розчину в пінний продукт зменшився більше, ніж в 5 разів.

При підвищенні дози реагенту на 1 мг НПАР ступінь флотаційного вилучення в межах похибки методу флотації ( $\pm 5$  %) мало змінювався.

Приклад 2

Умови ті ж, що й у прикладі 1, за винятком того, що як НПАР використовували Твін-21 (100 мг/л, рН 5-6), а реагент додавали в кількості 0,65 мг на 1 мг вилучуваної ПАР. Ступінь флотаційного вилучення НПАР склав 92 %, ступінь переходу розчину в піну - 2 %.

Приклад 3

Умови ті ж, що й у прикладі 1, за винятком того, що як реагент використовували гексаціаноферат (III) калію у кількості 0,65 мг на 1 мг НПАР. Ступінь флотаційного вилучення ОП-7 (початкова концентрація у розчині - 100 мг/л, рН розчину 5-6) склав 93 %, ступінь переходу розчину в піну - 2 %.

Приклад 4

Умови ті ж, що й у прикладі 1, за винятком того, що як НПАР використовували ОС-20 (100 мг/л, рН 5-6). Ступінь флотаційного вилучення склав 92 %, ступінь переходу розчину в піну - 2 %.

Приклад 5

Умови ті ж, що й у прикладі 3, за винятком того, що як НПАР використовували Твін-21 (100 мг/л, рН 5-6). Ступінь флотаційного вилучення склав 96 %, ступінь переходу розчину в піну - 2 %.

Таким чином, використання як реагентів доступних, дешевих гексаціанофератів (III або II) калію дозволяє спростити технологію очистки води від НПАР за рахунок зменшення кількості реагенту, виключення використання двокомпонентного реагенту (за прототипом) та додаткової стадії регенерації адсорбенту з одночасним скороченням часу очистки води від НПАР з 60-180 хв. до 15 хв. Спосіб відрізняється технічною простотою і високою ефективністю очистки (90-96 %), що сприяє охороні навколишнього середовища, та можливістю використання продукту НПАР - гексаціаноферат (II) калію у промисловості будівельних матеріалів. Після процесу очистки води від НПАР при оптимальному масовому співвідношенні компонентів (0,50-0,65 мг на 1 мг НПАР) в ній не містяться використані реагенти. Важливим достоїнством запропонованого способу також є можливість використання очищеної води в повторному технологічному процесі на підприємстві, що дає значний економічний ефект.

# ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб очистки води від неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР) флотацією в присутності реагенту, який **відрізняється** тим, що як реагент використовують гексаціаноферат (III) калію або гексаціаноферат (II) калію в кількості 0,50-0,65 мг на 1 мг вилучуваної НПАР, а флотацію проводять при рН 4-10.

---

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601