

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800361** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.12.30

(22) Дата подачи заявки
2018.07.05

(51) Int. Cl. *C02F 1/28* (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01)
B09C 1/02 (2006.01)
C02F 103/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, ОБРАЗУЕМЫХ ПРИ ПРОМЫВКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ПОЧВ

(31) 2018120290

(32) 2018.05.31

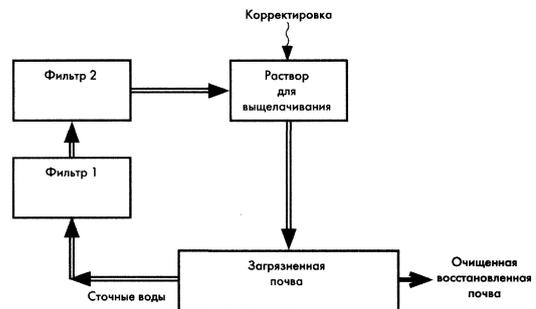
(33) RU

(71) Заявитель:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А." (RU)**

(72) Изобретатель:
**Кошелев Алексей Васильевич,
Заматырина Валентина Алексеевна,
Тихомирова Елена Ивановна,
Агаманова Ольга Викторовна,
Веденеева Наталия Владимировна
(RU)**

(57) Изобретение относится к области экологической безопасности и может быть использовано для рекультивации техногенных почв, так называемых объектов накопленного в прошлом экологического ущерба, которые представляют собой загрязненные территории бывших химических производств, предприятий топливно-энергетического и горно-металлургического комплексов, заброшенные полигоны захоронения промышленных и бытовых отходов, склады пришедших в негодность ядохимикатов и т.п. Техническим результатом предлагаемого изобретения является способ адсорбционной очистки сточных вод, образуемых при промывке (выщелачивании) техногенных

почв. Сточные воды характеризуются высоким содержанием мелких дисперсий (определяют мутность воды), солей гуминовых кислот (определяют цветность воды), растворимых веществ органической и неорганической природы, патогенной микрофлоры. Для повторного использования (рециклирования) сточных вод в технологическом процессе выщелачивания, подготовки их к поливу зеленых насаждений или сбросу в водоемы необходимо удалить загрязняющие вещества до предельно допустимых концентраций. Способ комплексной адсорбционной очистки сточных вод, образуемых при промывке (выщелачивании) техногенных почв, отличающийся тем, что загрязнители органической и неорганической природы (нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, масла, пестициды, соединения мышьяка, взвеси и т.п.), а также патогенная микрофлора поглощаются (адсорбируются) и дезинфицируются на комплексном адсорбционном фильтре высокой поглотительной емкости, что достигается за счет прохождения сточных вод через два последовательно расположенных фильтра с адсорбентами гидрофильной (фильтр 1) и гидрофобной (фильтр 2) природы.



A1

201800361

201800361

A1

**Способ комплексной адсорбционной очистки сточных вод,
образуемых при промывке техногенных почв**

Изобретение относится к области экологической безопасности, и может быть использовано для рекультивации техногенных почв, так называемых объектов накопленного в прошлом экологического ущерба, которые представляют собой загрязненные территории бывших химических производств, предприятий топливно-энергетического и горно-металлургического комплексов, заброшенные полигоны захоронения промышленных и бытовых отходов, склады пришедших в негодность ядохимикатов и т.п.

Известно, что очистка техногенных почв, содержащих различные загрязнители органической и неорганической природы в высоких концентрациях, возможна промывкой (выщелачиванием) подходящим растворителем (патент РФ 2633397, кл. B09B, опубл. 2017 г.). С этой целью обустраивается полигон детоксикации почв со специально спланированным и гидроизолированным основанием площадки и системой сбора сточных промывных вод. Недостатком предложенного способа является то, что не прописана технология очистки получаемых сточных вод.

Известно, что органобентонит представляет собой продукт взаимодействия естественных монтмориллонитовых глин (бентонитов) с олеофилизаторами, в частности, с четвертичными аммониевыми солями (патент РФ 2176983, кл. C01B33/40, опубл. 2001 г.), благодаря чему приобретает гидрофобные свойства и способность адсорбировать нефть и нефтепродукты, органические растворители и т.п. Недостаток состоит в том, что не прописана технология гранулирования, а также способы использования для очистки от микробного загрязнения техногенных почв.

Известно, что сточные воды с высоким содержанием патогенной микрофлоры эффективно дезинфицируются иодированными четвертичными аммониевыми соединениями (патент РФ 2595871, кл. А61L2/16, опубл. 2016 г.). Однако данное дезинфицирующее средство может быть эффективно применено для очистки сточных вод только при нанесении на адсорбент.

Известно, что сточные воды с цветностью более 30 градусов по платино-кобальтовой шкале и содержанием взвешенных примесей более 100 мг/л очищаются через стадию коагулирования (Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.). Процесс очистки (осветления) проводится в специальных резервуарах с добавлением в очищаемую воду коагулянтов, например, сульфата алюминия или оксихлорида алюминия. Однако очистка сточных вод коагуляцией требует значительных затрат времени, введении дополнительных реактивов и наличие емкостного оборудования. При этом высокотоксичные вещества, находящиеся в растворенном состоянии, остаются в сточных водах, т.е. стандартные технологии водоочистки и водоподготовки не могут быть успешно применены в технологии очистки сточных вод при промывке почв.

Известен способ, взятый за прототип (патент РФ 2563390, кл. C02F 1/505 опубл. 2015 г.), в котором использована анионообменная смола с нанесенным на нее йодсодержащим полимером для обеззараживания воды в качестве бактерицидного фильтра. Настоящее изобретение позволяет проводить эффективное обеззараживание высоко прозрачных вод. Однако предлагаемый адсорбент обладает низкой работоспособностью в среде высокомутных сточных вод содержащих высокие концентрации неорганических загрязнителей.

Предлагаемое изобретение направлено на решение важной экологической проблемы – высокоэффективную очистку сточных вод образуемых при промывке техногенных почв, содержащих загрязнители неорганической и биологической природы.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является разработка наиболее надежного, экологически чистого и экономически эффективного способа очистки и одновременного обеззараживания высокомутных сточных вод, образуемых при промывке (выщелачивании) техногенных почв, до нормативных требований по предельно допустимым концентрациям загрязнителей.

Изобретение поясняется чертежом: фигура 1.

Способ комплексной адсорбционной очистки сточных вод, образуемых при промывке (выщелачивании) техногенных почв, согласно заявленному техническому решению предполагает, то, что загрязнители органической и неорганической природы (нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, масла, пестициды, соединения мышьяка, взвеси и т.п.), а также патогенная микрофлора, поглощаются (адсорбируются) и дезинфицируются на комплексном адсорбционном фильтре высокой поглощательной емкости, что достигается за счет прохождения сточных вод через два последовательно расположенных фильтра (как показано на фигуре 1) с адсорбентами гидрофильной (фильтр 1) и гидрофобной (фильтр 2) природы.

Высокая поглощательная способность гидрофильного адсорбента достигается за счет рецептуры бентонитового геля, из которого формируют гранулы, его ультразвуковой активации и режима обжига гранул (термообработки). Состав бентонитового геля – бентонит:вода:глицерин=10:30:3. Подобный состав объясняется предельной вязкостью, достигаемой содержанием 30% глицерина в воде для полноценного смешения с бентонитом. При этом дополнительно проводят активацию геля в ультразвуковом поле мощностью более 10 Вт/см^2 не менее 5 мин. в ультразвуковом (УЗ) реакторе. Гранулы формируют методом экструзии. Режим термообработки гранулята – 2 часа при 600°C . Режим обработки определяют минимальным временем при котором сохраняется стойкость гранул в водных средах.

Гидрофобные гранулы получают из геля, содержащего органобентонит и спиртовой 50% раствор иодированного алкилтриметиламмония хлорида (алкапав С) в равных долях. Это соотношение определяется технологическими особенностями смешения жидкой фазы (спиртового раствора) с мелкодисперсной фазой (органобентонит). Технология получения гранулированного сорбента на основе модифицированного органобентонита состоит из четырех стадий: приготовление бактерицидного компонента путем иодирования 50%-ого спиртового раствора алкилтриметиламмония хлорида, смешение органобентонита с иодированным алкапав С, формование гранул методом экструзии и сушка при температуре от 40⁰ до 85⁰С в течение 1 часа, при более высокой температуре разрушается иодированное соединение.

В таблице 1 проведено сравнение предлагаемого нами способа и прототипа.

Таблица 1 – Сравнение предлагаемого способа и прототипа

№ п/п	Способ-прототип	Предлагаемый способ
1	Не очищает взвеси	Очищает взвеси
2	Не поглощает катионы тяжелых металлов	Поглощает ионы тяжелых металлов
3	Не поглощает нефтепродукты	Поглощает нефтепродукты
4	Адсорбент не регенерируется	Адсорбенты регенерируются
5	Узкий диапазон температур (20 ⁰ – 25 ⁰ С)	Широкий температурный диапазон (5 ⁰ – 40 ⁰ С)

Пример 1. Проверка адсорбционной динамической емкости гидрофильного адсорбента. Готовили три пробы (модельные растворы) по 100 литров с концентрацией ионов меди 50 мг/л и общим солесодержанием 210 мг/л. Адсорбционный фильтр весом 100 г состоял из бентонитовых гранул, полученных из активированного в УЗ-реакторе бентонитового геля состава бентонит:вода:глицерин=10:30:3 с термообработкой гранул, полученных методом экструзии, при 600⁰С в течение 2 часов. Размер гранул – от 0,5 мм до 2 мм. Использовали бентонит Даш-Салахлинского

месторождения, Республика Азербайджан. Полученные гранулы имели удельную поверхность 96,7 м²/г. Скорость фильтрации раствора через фильтр – 10 мл/мин. или 600 мл/час. В рабочий день фильтровали по 5 литров раствора каждой пробы. За 20 дней раствор был очищен от меди до усредненного уровня ее концентрации в 300 литрах – 0,1±0,2 мг/л.

Пример 2. Анализ эффективности сорбции в отношении цветных и мутных растворов гидрофильным адсорбентом. В качестве модели цветного раствора использовали растворы солей гуминовых кислот различной концентрации, обуславливающую цветность по платино-кобальтовой шкале от 100 до 350 градусов. Модельной суспензией являлся разведенный в дистиллированной воде мелкодисперсный бентонит с концентрациями от 50 до 150 единиц мутности ЕМФ. Условия проведения эксперимента и рецептура адсорбента аналогичны представленным в примере 1. Измерение оптической плотности в исходном растворе и фильтрате осуществляли по ГОСТ 3351-74 «Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности» и ГОСТ Р 52769-2007 «Вода. Методы определения цветности». Результаты по очистке модельных растворов на гидрофильном адсорбенте представлены в таблицах 2 и 3. Эффективность очистки по цветности составляет 81,0 – 97,7%, а по мутности – 95,2 – 98,4%, что позволяет использовать разработанный адсорбент для очистки водных стоков до нормативных требований.

Таблица 2. Эффективность очистки растворов по цветности

Сорбент	Показатель	Цветность модельного раствора, град			
		350	280	190	100
Образец № 1	Цветн.,град	8±0,08	9±0,09	8±0,08	14±1,4
	Сорбция,%	97,7	96,7	95,8	86,0
Образец № 2	Цветн.,град	13±1,1	15±1,4	7±0,07	18±1,8
	Сорбция,%	96,3	94,6	96,3	82,0
Образец № 3	Цветн.,град	15±1,4	13±1,13	8±0,08	19±1,9
	Сорбция,%	95,7	95,4	95,8	81,0

Таблица 3. Эффективность очистки растворов по мутности

Сорбент	Показатель	Мутность модельного раствора, ЕМФ		
		150	100	50
Образец № 1	Мутн., ЕМФ	2,4±0,11	2,2±0,13	2,4±0,10
	Сорбция, %	98,4	97,8	95,2
Образец № 2	Мутн., ЕМФ	2,0±0,14	2,0±0,12	1,7±0,17
	Сорбция, %	99,7	98,0	96,60
Образец № 3	Мутн., ЕМФ	2,0±0,14	2,2±0,13	2,0±0,08
	Сорбция, %	98,7	97,8	96,0

Пример 3. Дезинфекция сточных вод на гидрофобном адсорбенте. Условия проведения эксперимента аналогичны представленным в примере 1. Рецепт адсорбента – смешанный в равных долях органобентонит и спиртовой 50% раствор иодированного алкилтриметиламмония хлорида (алкапав С). Гранулы формовали методом экструзии, сушку осуществляли при температуре не выше 85⁰С в течение 1 часа. Размер гранул – от 0,5 мм до 2 мм. В таблице 4 представлены данные по биологической очистке сточных вод (в единицах КОЕ). Показано, что исследуемый раствор на гидрофобном адсорбенте полностью обеззараживается и, дополнительно, очищается от нитрат-ионов.

Таблица 4. Очистка сточных вод от биологического заражения и нитрат-ионов.

№ образца	число КОЕ в 1	число КОЕ в 1	концентрация	концентрация
	мл, исходное	мл, конечное	NO ₃ ⁻ мг/л, исх.	NO ₃ ⁻ мг/л, кон.
Образец 1	120±10	0	24±2	0,1±0,01
Образец 2	136±11	0	34±3	0,5±0,03
Образец 3	157±13	0	36±3	0,2±0,01

Пример 4. Очистка сточных вод на комплексном адсорбенте. Условия проведения эксперимента аналогичны представленным в примере 1. Сточные воды пропускали последовательно через гидрофильный и гидрофобный фильтры. Анализ эффективности очистки образцов сточных вод от железа, взвеси (мутности), нефтепродуктов, патогенной микрофлоры (в единицах

ОМЧ - общее микробное число в 100 мл) на фильтрующей системе представлены в таблице 5.

Таблица 5. Эффективность очистки сточных вод от мутности, железа, нефтепродуктов, патогенной микробиологии.

Загрязняющее вещество	Состояние образца	Номер образца			
		1	2	3	4
Железо, мг/л	Исходное	1,86 ± 0,15	1,85 ± 0,15	2,76 ± 0,22	2,54 ± 0,20
	Очищено	0,020 ± 0,002	0,010 ± 0,008	0,010 ± 0,008	0,020 ± 0,002
Нефтепродукты, мг/л	Исходное	0,43 ± 0,03	0,41 ± 0,03	0,55 ± 0,04	0,48 ± 0,03
	Очищено	0,007 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,006 ± 0,001	0,005 ± 0,001
Взвеси, мг/л	Исходное	844,17 ±	672,67 ±	863,33 ±	980,49 ±
	Очищено	20,4 ± 1,6	24,2 ± 1,9	17,0 ± 1,4	18,2 ± 1,5
Биологическое загрязнение, ОМЧ/100мл	Исходное	32,8 · 10 ⁷	34,1 · 10 ⁷	71,3 · 10 ⁷	68,7 · 10 ⁷
	Очищено	0	0	0	0

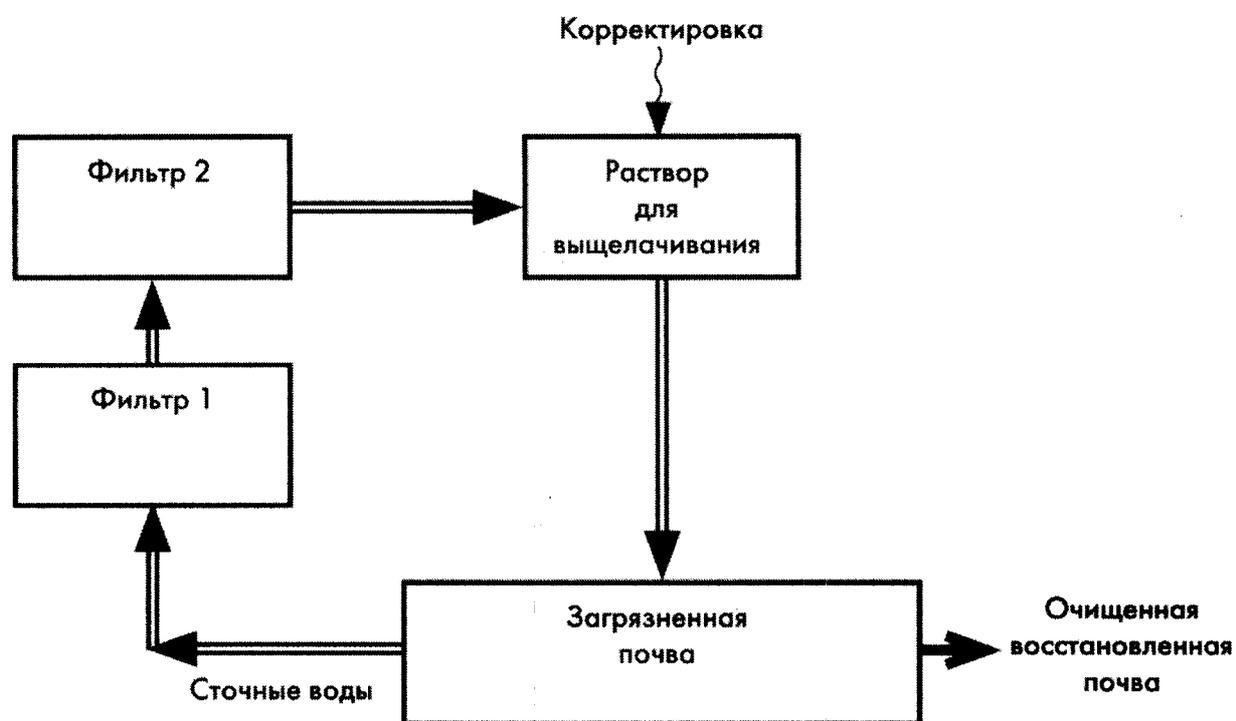
Формула изобретения

1. Способ комплексной адсорбционной очистки сточных вод, образуемых при промывке техногенных почв, отличающийся тем, что загрязнители органической и неорганической природы, а также патогенную микрофлору, поглощают (адсорбируют) и дезинфицируют на комплексном адсорбционном фильтре высокой поглотительной емкости, что достигается за счет прохождения сточных вод через два последовательно расположенных фильтра с адсорбентами гидрофильной (фильтр 1) и гидрофобной (фильтр 2) природы.

2. Способ комплексной очистки сточных вод по п. 1, отличающийся тем, что высокая поглотительная способность гидрофильного адсорбента достигается за счет рецептуры бентонитового геля, из которого формируют гранулы, его ультразвуковой активации и режима обжига гранул (термообработки), состав бентонитового геля – бентонит:вода:глицерин=10:30:3, активацию геля производят в ультразвуковом поле мощностью более 10 Вт/см^2 не менее 5 мин. в ультразвуковом (УЗ) реакторе, гранулы формируют методом экструзии, режим термообработки гранулята – 2 часа при 600°C .

3. Способ комплексной очистки сточных вод по п. 1, отличающийся тем, что гидрофобные гранулы получают из геля, содержащего органобентонит и спиртовой 50% раствор иодированного алкилтриметиламмония хлорида (алкапав С) в равных долях, технология получения гранулированного сорбента на основе модифицированного органобентонита состоит из четырех стадий: приготовление бактерицидного компонента путем иодирования 50%-ого спиртового раствора алкилтриметиламмония хлорида, смешение органобентонита с иодированным алкапав С, формование гранул методом экструзии и сушка при температуре не выше 85°C в течение 1 часа.

**Способ комплексной адсорбционной очистки сточных вод,
образуемых при промывке техногенных почв**



Фигура 1.

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ**

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:
201800361

Дата подачи: 05 июля 2018 (05.07.2018) Дата испрашиваемого приоритета: 31 мая 2018 (31.05.2018)

Название изобретения: Способ комплексной адсорбционной очистки стачных вод, образуемых при промывке техногенных почв

Заявитель: ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А."

Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа)

Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

МПК:	C02F 1/28 (2006.01)	СПК:	C02F 1/28 (2013-01)
	C02F 1/50 (2006.01)		C02F 1/50 (2013-01)
	B09C 1/02 (2006.01)		B09C 1/02 (2017-08)
	C02F 103/06 (2006.01)		C02F 2103/06 (2013-01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК)

C02F 1/28, 1/50, 1/58, 9/00-9/12, 103/06, B01J 20/28, 20/32, 20/34, B09C 1/00-1/08

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y A	RU 63719 U1 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ОРЕНБУРГГАЗПРОМ" и др.) 10.06.2007, реферат, формула, с. 4, строки 7-19, 44-50. с. 5, строки 33-39, фиг. 1	1 2-3
Y	RU 2279405 C2 (ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК и др.) 10.07.2006, формула, реферат, с. 5, строки 3-10, с. 7, строки 28-34, с. 8, строки 23-27, 33-40	1
D, Y	RU 2563390 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ 8 ГАГАРИНА Ю.А.") 20.09.2015, реферат, с. 3, строки 28-36, с. 4, строки 31-48	1

последующие документы указаны в продолжении графы В данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники	"Г" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее	"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности
"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории
"Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета	"&" документ, являющийся патентом-аналогом
"D" документ, приведенный в евразийской заявке	"L" документ, приведенный в других целях

Дата действительного завершения патентного поиска: 26 декабря 2018 (26.12.2018)

Наименование и адрес Международного поискового органа: Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо :  Е.В. Еськина Телефон № (499) 240-25-91
---	---

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

Номер евразийской заявки:
201800361

ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ (продолжение графы В)		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 162748 U1 (ЧЕЧЕВИЧКИН АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ) 27.06.2016, формула, с. 3, строки 43-48, с. 5, строки 47-48, с. 6, строки 1-12	1
A	US 6123483 A (BERTWIN LANGENECKER) 26.09.2000	1-3