

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202191722** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.01.31

(22) Дата подачи заявки
2021.07.02

(51) Int. Cl. **C02F 1/56** (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 251/00 (2006.01)
C08B 37/08 (2006.01)

(54) **ФЛОКУЛЯНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(96) **2021000068 (RU) 2021.07.02**

(71) Заявитель:
**ШАШКИН ОЛЕГ АНАТОЛЬЕВИЧ;
МОЧАЛОВА АЛЛА ЕВГЕНЬЕВНА
(RU)**

(72) Изобретатель:
Мочалова Алла Евгеньевна (RU)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к новым высокоэффективным флокулянтам на основе хитозана, акриламида или его производных и акриловой кислоты, к способам их получения путем сополимеризации и (тер)сополимеризации природного полисахарида хитозана с акриламидом или его производными (метакриламидом, N-алкилакриламидом) и акриловой кислотой в присутствии окислительно-восстановительной системы, а также к использованию новых флокулянтов для очистки некачественной воды с низкими санитарно-гигиеническими показателями от естественных и техногенных загрязнений в различных сферах хозяйственной деятельности человека.

202191722
A1

202191722

A1

ФЛОКУЛЯНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Область техники

Изобретение относится к области получения средств для очистки воды и к области экологии, а именно, к способам получения новых эффективных флокулянты для очистки воды и к способу очистки воды от естественных и техногенных загрязнений в различных сферах хозяйственной деятельности человека.

Уровень техники

Очистка некачественной воды с низкими санитарно-гигиеническими показателями от естественных и техногенных загрязнений в различных сферах хозяйственной деятельности человека, является одной из тех актуальных проблем экологии, которая требует эффективного решения.

В настоящее время в области водоочистки существуют следующие проблемы:

Невозможность при относительно небольших капитальных и эксплуатационных затратах получить соответствующее качество очистки воды.

Ограниченность технологий очистки воды, способных воздействовать сразу на широкий спектр загрязнений.

Значительный расход электроэнергии водоочистных установок, связанный с длительным технологическим процессом.

Низкая производительность водоочистных установок и узкая избирательность мембраны к видам загрязнений, при использовании гиперфильтрационного метода.

Необходимость изготовления анода из нерастворимых сплавов или покрытий, опасность получения токсичных и взрывоопасных продуктов электролиза воды, высокие капитальные и эксплуатационные затраты, вызванные значительной стоимостью изготовления и эксплуатации электродных систем и установок электропитания, при использовании электрохимического метода очистки, основанного на электролизе воды и растворов, сопровождающихся двумя процессами: анодным окислением и катодным восстановлением.

Высокая чувствительность к составу исходной воды, и как следствие, ограниченная область применения.

В заявке заявка на изобретение **CN106008822** «ПОЛИАКРИЛАМИДНЫЙ ФЛОКУЛЯНТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ХИТОЗАНОМ, И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ», приоритет 12.10.2016, описан способ получения полиакриламидного флокулянта, модифицированного хитозаном, включающий: 1) подготовку раствора хитозана определенной концентрации, раствора акриламида определенной концентрации, раствора инициатора определенной концентрации, раствора амина определенной концентрации и раствора формальдегида определенной концентрации;

2) нагревание при нормальном давлении раствора хитозана и раствора акриламида до 45-50° С, при непрерывной подаче азота в течение 20-40 минут;

3) добавление раствора инициатора, раствора амина и раствора формальдегида при

температуре системы на уровне 45-50° С, в течение 8-12 часов;

4) добавление, после окончания реакции, деионизированной воды с получением флокулянта.

Способ приготовления является мягким по условиям реакции, простым в процессе и удобным в эксплуатации; молекулярная масса приготовленного модифицированного флокулянта высока, химическое потребление кислорода и скорость удаления взвешенных твердых частиц из сточных вод высоки, а флокулянт обладает высоким эффектом флокуляции и хорошими эксплуатационными характеристиками.

Недостатками данного изобретения являются наличие обязательного температурного воздействия и непрерывная подача азота для осуществления реакции, что усложняет технологический процесс, а также присутствие формальдегида в составе, имеющего широкий спектр применения, но обладающего канцерогенными свойствами.

В патенте на изобретение **CN105622848** - «МЕТОД ПОДГОТОВКИ И ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННОГО АГЕНТА ПО УДАЛЕНИЮ МУТНОСТИ, ИНИЦИИРОВАННОГО ПЛАЗМОЙ», приоритет: 21.03.2016, описан способ получения и применения синтезированного с помощью плазмы реагента по удалению мутности, включающий: 1) добавление природного макромономера в кислотный раствор, до полного растворения с последующим добавлением мономера акриламида и функционального мономера до полного растворения с получением смеси мономеров;

2) введение смеси мономеров в плазменное иницирующее устройство при комнатной температуре, предварительное продувание газом азотом для деоксигенации и выполнение реакции разряда после деоксигенации и непрерывное продувание азотом во время реакции разряда;

3) реакцию пост-полимеризации в смешанном растворе при постоянной продувке азотом во время пост-полимеризации и, дополнительно, в течение 10-60 мин. после завершения реакции с получением реагента для удаления мутности и коллоидного раствора фторида кальция.

Недостатками данного изобретения являются: плазменное иницирование процесса полимеризации и постоянное продувание азотом во время реакции пост-полимеризации, и как следствие, усложнение и удорожание технологического процесса производства.

Наиболее близким техническим решением (прототипом) к настоящему изобретению является способ, описанный в статье *П.В. Атаринов, А.Е. Мочалова, И.В. Бельшева, Л.А. Смирнова, И.В. Бодриков «Индукционная деградация хитозана, сопряженная с блок-сополимеризацией с акриламидом», Журнал прикладной химии, 2010 г. т.83, вып. 7*, включающий получение блок-сополимера хитозан-акриламид индуцированным иницированием деградации хитозана в присутствии акриламида при низкой температуре (21-23°С). Блок-сополимеризацию акриламида и хитозана проводили в 1-2%-ных водноуксуснокислых растворах (рН=3,4-3,8) с содержанием полисахарида 1 мас%. К раствору полисахарида последовательно при перемешивании добавляли расчетные количества акриламида аскорбиновой кислоты и пероксида водорода. Молярные

отношения АА/звено глюкозамина и звено глюкозамина/H₂O₂ в реакционной смеси изменялись от 10 до 45.36 и от 20 до 100, соответственно.

Полученные блок-сополимеры хитозан-акриламид представляли собой амбифункциональные системы, в которых коагулирующие и флокулирующие фрагменты совмещены в одних макромолекулах блок сополимеров, что обеспечивает эффективную очистку сточных вод. Однако, несмотря на широкий диапазон изменения концентраций в указанных условиях синтеза происходила существенная деградация цепей хитозана до молекулярной массы ~ 8000 и прививались цепи полисахарида с молекулярной массой, не превышающей ~800 000, что недостаточно для эффективной флокуляции загрязнений при очистке сточных вод.

Кроме того, содержание в составе полученного сополимера до 45 частей звеньев акриламида на одну часть хитозана существенно снижает экологическую безопасность данного продукта, в связи с высоким содержанием акриламида.

Также, в указанной статье показана возможность использования флокулянта для очистки только одного вида загрязненной воды, а именно для очистки сточной воды производства латексов, что свидетельствует об ограниченном применении полученного флокулянта.

Известно, что традиционно используемые для решения задач очистки воды синтетические полимеры на основе полиакриламида и акриловой кислоты имеют ряд недостатков: устойчивость к биологической деструкции, токсичность и канцерогенность, обусловленные присутствием остаточного количества неполимеризованного акриламида. Это существенно ограничивает применение синтетических флокулянтов для очистки воды в ряде отраслей. В связи с этим, биоразлагаемые и нетоксичные природные полимеры могут стать экономически обоснованной альтернативой синтетическим флокулянтам.

Таким образом, задачей, решаемой настоящим изобретением, являлась разработка новых простых технологичных способов получения новых флокулянтов на основе природного хитозана, лишенных недостатков флокулянтов на основе синтетических полимеров, позволяющий более рационально использовать возобновляемые биоресурсы и результаты переработки биоотходов.

Целью настоящего изобретения также является получение новых высокоэффективных реагентов для очистки воды на основе природного органического полимера (хитозан) путем повышения качественных характеристик флокулянтов с широкой областью применения и, как следствие, повышение экологичности процесса очистки.

Целью настоящего изобретения также являются способы получения высокоэффективных реагентов для очистки воды на основе природного органического полимера (хитозана) с улучшенными качественными характеристиками флокулянтов с широкой областью применения и упрощенным технологическим процессом получения, и, как следствие, повышение экологичности процесса очистки. Экологическая направленность изобретения: растущие требования к экологической безопасности

определяют высокий интерес к использованию природных полимеров в качестве биосорбентов, флокулянтов и коагулянтов в технологиях очистки воды от различных загрязнителей.

Техническим результатом настоящего изобретения является получение флокулянтов, имеющих в составе повышенное содержание хитозана по отношению к акриламиду, обладающих повышенной эффективностью, позволяющей использовать их для очистки воды с широким спектром загрязнений без использования дополнительных реагентов, а также обладающих повышенной безопасностью, поскольку флокулянты созданы на основе экологичного биоразлагаемого природного полимера хитозана, что позволяет эффективно использовать их в очистке вод для хозяйственных и питьевых нужд.

Техническим результатом настоящего изобретения также является разработка флокулянтов, которые могут заменить синтетические флокулянты без существенного изменения технологических схем очистки воды и состава оборудования, что значительно расширяет сферу применения и повышает темпы внедрения предлагаемого изобретения.

Технический результат изобретения также заключается в упрощении технологии очистки воды и повышении экологичности процесса очистки, путем повышения качественных характеристик флокулянтов, которые используют для очистки воды, имеющей различные значения кислотности, солености, концентрации широкого круга загрязнителей.

Применение сополимеров хитозана с акриламидом, акриловой кислотой по настоящему изобретению для очистки сточных вод и в процессах водоподготовки приводит к образованию крупных хлопьев, которые легко удаляются без использования специального оборудования, что существенно удешевляет процесс очистки и технологическую схему, поскольку не требуется микрофльтрация для удаления трудноизвлекаемых загрязнений, необходимая на действующих очистных сооружениях.

Способ получения флокулянтов по настоящему изобретению позволяет организовать промышленное производство флокулянтов на уже имеющемся оборудовании, в том числе на пищевых и косметических предприятиях.

Описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения флокулянта для очистки воды, включающему сополимеризацию хитозана и мономера акриламида и/или его производных при соотношении хитозан/мономер от 1:3 до 1:15 осново-моль/моль в присутствии окислительно-восстановительной системы, включающей аскорбиновую кислоту и пероксид водорода при соотношении хитозан/ H_2O_2 от 10:1 до 75:1 осново-моль/моль.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения реакционную смесь хитозана и мономера продувают инертным газом, предпочтительно аргоном, до добавления окислительно-восстановительной системы.

Настоящее изобретение также относится к способу получения флокулянта для очистки воды, включающему следующие стадии:

1) сополимеризацию хитозана и мономера акриламида и/или его производных при соотношении хитозан/мономер от 1:3 до 1:15 осново-моль/моль в присутствии окислительно-восстановительной системы, включающей аскорбиновую кислоту и пероксид водорода при соотношении хитозан/ H_2O_2 от 10:1 до 75:1 осново-моль/моль, где в качестве растворителя используют водноуксуснокислые растворы с содержанием уксусной кислоты от 1,2мас.% до 3мас.% или водносолянокислые растворы с содержанием соляной кислоты от 0,5мас.% до 1мас.% при значениях pH от 4 до 6,

2 добавление к реакционной массе стадии 1 акриловой кислоты при соотношении хитозан/акриловая кислота от 1:1 до 1:10, в предпочтительном варианте изобретения соотношение хитозан/акриловая кислота составляет от 1:3 до 1:5 осново-моль/ моль

В предпочтительном варианте изобретения соотношение хитозан/акриламид/акриловая кислота составляет 1:3:5 осново-моль/моль/моль.

Хитозан (ХТЗ), предпочтительно используемый в способе по настоящему изобретению представляет собой пищевой (кислоторастворимый) светло-кремовый порошок (или чешуйки), без запаха, с молекулярной массой 150 000-250 000 и степенью деацетилирования 78-85%.

Хитозан имеет также следующие характеристики: массовая доля влаги 6,09%. массовая доля минеральных веществ - 0,6%, pH 1% раствора ХТЗ в 2 мас% уксусной кислоте - 3,28, массовая доля нерастворимых веществ - 0,08%, сорбционная активность по ионам меди - 58,7 мг/г.

Хитозан предпочтительно используют в виде 2-4 мас%, наиболее предпочтительно 3 мас% водноуксуснокислого или водносолянокислого раствора.

Наиболее предпочтительно использовать 3 мас.% раствор хитозана в 1,2 мас.% водноуксусного раствора или 3 мас.% раствор хитозана в 0,75 мас.% водносолянокислого раствора.

В способе по настоящему изобретению предпочтительно используют акриламид марки ХЧ, без дополнительной очистки. Акриламид представляет собой бесцветные кристаллы с Т. пл. 84,5°C, Т. кип. 250°C, растворимость (1 г на 100г растворителя): в воде - 211,5, метаноле - 155,0, этаноле-86,2, ацетоне-63,1, этилацетате -12,6, хлороформе - 2,66, бензоле - 0,346, гептане - 0,0068.

Акриловая кислота (АК), используемая в способе по настоящему изобретению предпочтительно представляет собой акриловую кислоту очищенную перегонкой под вакуумом в колбе Кляйзена в присутствии 5% (от веса перегоняемого продукта) гидрохинона в качестве стабилизатора. (фракция, отобранная при T=48,5 °C, P=15 мм.рт.ст). Акриловая кислота хорошо растворяется в спирте, эфире и смешивается с водой во всех соотношениях. Применяется для получения растворимых в воде полимеров, а также сополимеров с другими мономерами.

В предпочтительном варианте способа по настоящему изобретению акриловую кислоту предварительно обрабатывают гидроксидом натрия при соотношении 1:1 моль/моль.

В качестве производных акриламида в способе настоящего изобретения могут быть использованы метакриламид и N-алкилакриламид.

В качестве растворителя в способе по настоящему изобретению используют водноуксуснокислые растворы с содержанием уксусной кислоты от 1,2 мас.% до 3 мас.%, предпочтительно 1,2% или водносолянокислые растворы с содержанием соляной кислоты от 0,5мас.% до 1мас.%, предпочтительно 1,2 мас.% уксусной кислоты или 0,75 мас.% соляной кислоты.

В качестве окислительно-восстановительной системы в способе по настоящему изобретению используют аскорбиновую кислоту и пероксид водорода при соотношении 1:1.

Аскорбиновая кислота, используемая в настоящем изобретении представляет собой белый кристаллический порошок кислого вкуса. Легко растворима в воде и спирте. Температура плавления L-аскорбиновой кислоты - 190-192 °С (с разложением).

В предпочтительном варианте изобретения используют 30% водный раствор пероксида водорода. Это бесцветная жидкость, неограниченно растворимая в воде, спирте и эфире. Концентрированные водные растворы взрывоопасны. Пероксид водорода является хорошим растворителем. Из воды выделяется в виде неустойчивого кристаллогидрата $H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

В предпочтительном варианте изобретения сополимеризацию проводят при температуре от 15 до 30°С, предпочтительно, при комнатной температуре, наиболее предпочтительно при температуре от 15 до 20°С или от 24 до 30°С.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения в реакционную систему дополнительно добавляют гидроксид натрия до получения необходимого значения рН и сополимеризацию предпочтительно проводят при значениях рН от 4 до 6.

В способе получения флокулянта, представляющего собой блок-сополимер хитозан/акриламидсополимеризацию проводят при комнатной температуре в течение 4-7 часов, предпочтительно 5-ти часов.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, при соотношении хитозан: мономер акриламида и/или его производных (метакриламида, N-алкилакриламида) в соотношении от 1:5 до 1:10 реакционную смесь хитозана и мономера получают без продувки инертным газом, что значительно упрощает технологический процесс синтеза (за счет отсутствия необходимости подачи инертного газа, которая требует установки дополнительного оборудования на производственной технологической линии с соблюдением мер безопасности), и снижает себестоимость флокулянта.

Способ получения флокулянта, представляющего собой блок-сополимер хитозан/акриламид/акриловая кислота включает добавление к водному раствору хитозана в уксусной или соляной кислоте, акриламида, продувку инертным газом, предпочтительно аргоном, в течение 15-30 минут, добавление водного раствора аскорбиновой кислоты и водного раствора H_2O_2 в реакционную смесь, с последующим добавлением в реакционную смесь, через 15-20 минут, акриловой кислоты, предварительно обработанной гидроксидом

натрия.

Синтез проводят при комнатной температуре в течение 4-7 часов, предпочтительно 5-ти часов.

Настоящее изобретение также относится к флокулянту для очистки воды, полученному любым из способов по настоящему изобретению.

Основу состава предлагаемого флокулирующего вещества составляет хитозан.

В предпочтительном варианте изобретения содержание хитозана в сополимере составляет не менее 25%.

Настоящее изобретение также относится к применению флокулянта по изобретению для очистки воды, включающей поверхностные и грунтовые воды, морскую воду (для удаления взвешенных веществ), воды для хозяйственных и питьевых нужд, в том числе для капельного полива в сельском хозяйстве (для удаления хлора), сточные воды гальванических, нефтеперерабатывающих, лакокрасочных, кожевенных, пищевых производств, сточные воды предприятий по производству строительных материалов, бумаги.

В предпочтительном варианте изобретения флокулянт по настоящему изобретению используют для очистки воды от загрязнений, включающих взвешенные частицы, гуминовые кислоты, хлор, ионы тяжелых металлов, нефтепродукты, латексы, целлюлозу, белки и другие.

Настоящее изобретение также относится к способу очистки воды, включающему обработку воды флокулянтом по настоящему изобретению.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения флокулянт по изобретению может использоваться в комбинации с другими реагентами для очистки воды, такими, как, гипохлорит натрия, коагулянтами, такими как Аква аурат 30, сульфат алюминия, полиалюминия хлорид, сульфаты и хлориды железа, раствор NaOH, и другими.

В предпочтительном варианте способ очистки сточных вод включает выпадение осадка и его фильтрацию.

Далее настоящее изобретение проиллюстрировано с помощью примеров, которые не ограничивают объем притязаний, определенный формулой изобретения.

Пример 1

Синтез блок-сополимера ХТЗ-АА

При перемешивании к 50 мл 3% раствора ХТЗ (0,186 осново-моль/л) в 1,2% УК (0,2 моль/л) добавляли 1,98 г АА (соотношение ХТЗ/АА - 1:3 осново-моль/моль) и продували аргоном реакцию смесь в течение 15 минут. Далее добавляли 0,0132 г ($1,5 \times 10^{-3}$ моль/л) аскорбиновой кислоты, растворенной в воде и 0,0186 мл 30 мас. % водного раствора H_2O_2 при соотношении хитозан: H_2O_2 12:1 осново-моль/моль, и соотношении $C_6H_8O_6$ - H_2O_2] 1:1 (в моль). Синтез проводили при комнатной температуре в течение 5-ти часов.

Пример 2

Синтез блок-сополимера ХТЗ-АА-АК

Блок - сополимер ХТЗ-АА-АК получали в водносолянокислом растворе

полисахарида 3 мас. % с концентрацией соляной кислоты 0,75 мас.% при 15-20⁰С. Блок-сополимеризация проводилась в 2 этапа: на первом этапе в раствор ХТЗ вводили АА - при перемешивании к 50 мл раствора хитозана добавляли 1,98 г АА, продували реакционную смесь аргоном в течение 15 минут, затем вводили 0,0132 г ($1,5 \times 10^{-3}$ моль/л) аскорбиновой кислоты, растворенной в воде и 0,0186 мл 30 мас.% водного раствора H₂O₂ при соотношении хитозан:H₂O₂ 12:1 осново-моль/моль, и соотношении C₆H₈O₆-H₂O₂] 1:1 (в моль). За 15 мин полимеризовалось до 95% АА, после чего вводили АК, нейтрализованную NaOH (соотношение ХТЗ/АА/АК - 1:3:1, 1:3:3, 1:3:5, 1:3:7, 1:3:10 осново-моль/моль/моль). Синтез проводили в течение 5-ти часов.

В Таблице 1 представлены сополимеры, полученные по данной методике при различных соотношениях хитозан/мономер. Из Таблицы 1 видно, что синтез сополимеров с большим содержанием АК в загрузочной смеси ([ХТЗ]-[АА]-[АК]=1:3:7, 1:3:10 осново-моль/моль/моль) нецелесообразен, так как содержание кислотных групп в них не превышает 9%.

Таблица 1. Содержание кислотных групп в составе блок-сополимеров хитозан - акриламид-акриловая кислота, мас. %

Соотношение [ХТЗ]-[АА]-[АК] осново-моль/моль/моль	Содержание кислотных групп в составе блок-сополимеров, мас. %
1:3:1	15,9
1:3:3	21,2
1:3:5	28,8
1:3:7	9
1:3:10	8,7

Пример 3

Синтез блок-сополимера ХТЗ-АА без продувки аргоном

При перемешивании к 50 мл 3% раствора ХТЗ (0,186 осново-моль/л) в 1,2% водноуксусном растворе (0,2 моль/л) добавляли 4 г АА (соотношение ХТЗ/АА - 1:6 осново-моль/моль). Далее добавляли 0,0132 г ($1,5 \times 10^{-3}$ моль/л) аскорбиновой кислоты, растворенной в воде и 0,0186 мл 30 мас. % водного раствора H₂O₂ при соотношении хитозан:H₂O₂ 12:1 осново-моль/моль, и соотношении C₆H₈O₆-H₂O₂] 1:1 (в моль). Синтез проводили при комнатной температуре в течение 5-ти часов.

Сополимеры были получены в виде концентрированных растворов (гелей), не требующих особых условий хранения. Концентрированный раствор (гель) представлял собой прозрачную вязкую жидкость светло-желтого цвета с вязкостью не менее 250 сСт. Содержание основного вещества в геле не менее 3-5%. Перед применением

концентрированный раствор (гель) разбавляли водой до 0,1-1 мас. %.

Пример 4. Исследование флокулирующей активности сополимеров, полученных по Примеру 1, Примеру 3 на образцах речной воды в р. Керженец, Семеновский р-н, Нижегородская обл.

Речную воду (цветность 40-80 градусов, мутность 2 мг/дм³, железо 2 мг/л, рН ~6, температура 5-7 °С) обрабатывали по следующим схемам введения реагентов:

Схема 1 Коагулянт (Аква аурат 30) + флокулянт (сополимер хитозан-акриламид) + раствор NaOH

Схема 2 Гипохлорит натрия+Коагулянт (Аква аурат 30) + флокулянт (сополимер хитозан-акриламид)

Схема 3 Гипохлорит натрия+раствор NaOH+Коагулянт (Аква аурат 30) + флокулянт (сополимер хитозан-акриламид)

Схема 4. Коагулянт (Аква аурат 30) + раствор NaOH+флокулянт (сополимер хитозан-акриламид)

Схема 5 Флокулянт (сополимер хитозан-акриламид) + раствор NaOH+коагулянт (Аква аурат 30)

Схема 6 Флокулянт (сополимер хитозан-акриламид) + коагулянт (Аква аурат 30) при рН=5,3

Схема 7 Флокулянт (сополимер хитозан-акриламид) + коагулянт (Аква аурат 30) при рН=8

Данные по итогам очистки представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Результаты очистки речной воды г. Семенов с использованием сополимеров, полученных по Примеру 1, Примеру 3.

Схема	Порядок обработки	Мутность	Цветность	Fe общ.	Al ³⁺	Cl	рН
1	Аква аурат 1,6*10 ⁻³ % Сополимер ХТЗ-АА 10 ⁻⁴ % NaOH 2,4*10 ⁻² %	<0,3	<5	0,13	0,1	-	6,3
2	Гипохлорит натрия 2,4*10 ⁻² % Аква аурат 1,6*10 ⁻³ % Сополимер ХТЗ-АА 10 ⁻⁴ %	1,1	<5	0,34	1,71	9,9	5,3
3	Гипохлорит натрия 5*10 ⁻³ % NaOH 2,4*10 ⁻² % Аква аурат 1,6*10 ⁻³ %	1,34	<5	0,25	0,79	9,7	5,5

	Сополимер ХТЗ-АА 10 ⁻⁴ %						
4	Аква аурат 1,6*10 ⁻³ % NaOH 2,4*10 ⁻² % Сополимер ХТЗ-АА 5*10 ⁻⁴ %	0,7	5	0,3	0,5	-	6,3
5	Сополимер ХТЗ-АА 5*10 ⁻⁴ % NaOH 2,4*10 ⁻² % Аква аурат 1,6*10 ⁻³ %	<0,3	<5	0,08	0,3	-	6,1
6	Сополимер ХТЗ-АА 5*10 ⁻⁴ % Аква аурат 1,6*10 ⁻³ %	0,9	<5	0,5	1,8	-	5,3
7	Сополимер ХТЗ-АА 5*10 ⁻⁴ % Аква аурат 1,6*10 ⁻³ %	1,0	7	0,3	0,4	-	8
Исходная вода (t=5- 7 °С)		2	40-80	2	2		6

Полученные сополимеры способны связывать ионы Al³⁺, используемые при первичной обработке воды в составе коагулянта (сульфат алюминия, аквааурат) для снятия цветности.

Наибольшую флокулирующую способность при очистке речной воды г.Семенов проявили блок-сополимеры хитозана с акриламидом, т.к. цветность данной воды обусловлена высоким содержанием гуминовых кислот. При обработке речной воды по Схеме 1: Аква аурат 30 (1,6*10⁻³%) + флокулянт (10⁻⁴-5*10⁻⁴%) + раствор NaOH (2,4*10⁻²%) достигались требуемые (в соответствии с ГОСТ) показатели качества: мутность до 0,3 мг/дм³, цветность до 5 град, железо 0,13 мг/л, алюминий 0,1 мг/л, pH ~6-6,5.

Пример 5

Результаты сорбции хромсодержащих сточных вод сополимерами хитозана

В 100 мл сточных вод с pH=7 при комнатной температуре вносили определенное количество хитозана или сополимера хитозан-акриламид, полученного по Примеру 1, или сополимера хитозан-акриламид-акриловая кислота, полученного по Примеру 2 (в соотношении 1:3:1 **осново-моль/моль/моль**), и перемешивали в течение трех часов. Содержание ионов Cr (III), Cr (VI) контролировали спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн от 400 до 550 нм.

Результаты сорбции ионов хрома из сточных вод с высоким содержанием ионов

металлов сополимерами хитозана представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Результаты сорбции ионов хрома сополимером хитозана с акриламидом (по Примеру 1), сополимером хитозана с акриламидом и акриловой кислотой (по Примеру 2).

Сорбент	Количество сорбента, г/100мл	Cr (общ.), мг/дм ³	Cr (III), мг/дм ³	Cr (VI), мг/дм ³
Исходные сточные воды	-	49.0	20.0	28.5
Хитозан	24	41.3	18.5	23.1
Блок-сополимер хитозан-АА 1:3 осново-моль/моль	24	40.1	17.9	22.0
Блок-сополимер хитозан-АА-АК 1:3:1 осново-моль/моль/моль	7	15.0	<0.01	15.0
	17	9.1	4.7	4.4
	24	5.9	4.1	2.5

По результатам испытаний определено, что сорбционная способность сополимеров хитозана с виниловыми мономерами к ионам хрома увеличивается в ряду хитозан <хитозан-АА<хитозан-АА-АК при одной и той же концентрации реагента.

Введение в структуру сополимера хитозан-акриламид мономерных звеньев акриловой кислоты повышает эффективность реагента в 4,3 раза по Cr (III), в 6,8 раз по Cr (общ.), в 8,8 раз по Cr (VI). Определено, что использование реагентов на основе сополимера хитозан-АА-АК при очистке сточных вод, содержащих ионы металлов, позволяет существенно упростить технологию и отказаться от стадии восстановления Cr (VI) до Cr (III) с использованием экологически небезопасных реагентов. По аналогии, принимая во внимание, что ионы хрома являются одним из самых сложных загрязнителей, можно утверждать, что ионы других металлов (железа, магния, цинка, меди, никеля, олова, кадмия) также можно эффективно сорбировать с помощью флокулянта по настоящему изобретению на основе сополимера хитозан-АА-АК без добавления дополнительных реагентов (как и при сорбировании ионов хрома)

Пример 6

Результаты очистки сточной воды нефтеперерабатывающего предприятия

В 100 мл сточных во при комнатной температуре вносили определенное количество сополимера хитозан-акриламид, полученного по Примеру 1 или Примеру 3 в соотношении 1:5 осново моль/моль или сополимера хитозан-акриламид-акриловая кислота, полученного

по Примеру 2 в соотношении 1:3:5 **осново-моль/моль/моль** и перемешивали в течение 5 минут, затем добавляли необходимое количество акваурата. Стоки анализировали в соответствии с Российскими федеративными природоохранными нормативными документами (ПНД Ф), внесенными в Реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, которые допущены для государственного экологического контроля и мониторинга. Результаты представлены в Таблице 4.

Таблица 4 Результаты очистки сточной воды нефтеперерабатывающего предприятия сополимерами хитозан-акриламид по Примеру 1 или Примеру 3 или хитозан-акриламид-акриловая кислота по Примеру 2

Реагент	Химическое потребление кислорода (ХПК), мгО/дм³	Массовая концентрация нефтепродуктов, мг/дм³	Взвешенные вещества, мг/ дм³
Исходная сточная вода	1856	23	78
Сополимер ХТЗ-АА 2,2*10 ⁻³ % Аква аурат 1*10 ⁻² %	1420	13	< 3
Сополимер ХТЗ-АА- АК 1,6*10 ⁻³ % Аква аурат 1*10 ⁻² %	1476	12	< 3
НД на методы испытаний	ПНД Ф 14.1:2:4.190-2003	ПНД Ф 14.1:2:4.128-98	ПНД Ф 14.1:2:3.110-97

Результаты испытаний показали высокую эффективность флокулянтов при очистке нефтесодержащих сточных вод: обработка по схеме ХТЗ-АА (2,2*10⁻³%) + аква аурат (1*10⁻²%) снижает показатель «Химическое потребление кислорода» (ХПК) с 1856 до 1420 мгО/дм³, обработка по схеме ХТЗ-АА-АК (1,6*10⁻³%) + аква аурат (1*10⁻²%) снижает содержание нефтепродуктов с 23 до 12 мг/ дм³ при одновременном полном извлечении взвешенных частиц из сточных вод. .

Таким образом, предлагаемое изобретение улучшает результат технологического процесса очистки воды, одновременно с экологической направленностью, по следующим критериям:

1) способность очищать воду от взвешенных веществ, гуминовых кислот по Схеме № 1 введения реагентов в примере, представленном в Примере 4, но без добавления раствора NaOH при рН воды, равном или выше 8 рН (Схема № 7 в Примере 4)

2) возможность постепенной замены предлагаемым флокулянтом синтетических флокулянтов (метод двойной добавки), без существенного изменения технологических

схем очистки и состава оборудования, что значительно расширяет сферу применения и повышает темпы внедрения предлагаемого изобретения.

3) флокулянт создан на основе экологичного биоразлагаемого природного полимера хитозана, что позволяет эффективно использовать его в очистке вод для хозяйственных и питьевых нужд.

В рамках предлагаемого способа получения флокулянтов, промышленное производство данных флокулянтов может быть организовано на уже имеющемся оборудовании предприятий, в том числе пищевых и косметических .

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения флокулянта для очистки воды, включающий сополимеризацию хитозана и мономера акриламида и/или его производных при соотношении хитозан/мономер от 1:3 до 1:15 осново-моль/моль в присутствии окислительно-восстановительной системы, включающей аскорбиновую кислоту и пероксид водорода при соотношении хитозан/ H_2O_2 от 10:1 до 75:1 осново-моль/моль, где в качестве растворителя используют водноуксуснокислые растворы с содержанием уксусной кислоты от 1,2 мас.% до 3 мас.% или водносолянокислые растворы с содержанием соляной кислоты от 0,5 мас.% до 1 мас.%, при значениях рН от 4 до 6.

2. Способ получения флокулянта по пункту 1, в котором реакцию смесь хитозана и мономера необязательно продувают инертным газом, предпочтительно аргоном, до добавления окислительно-восстановительной системы.

3. Способ получения флокулянта для очистки воды, включающий

1) сополимеризацию хитозана и мономера акриламида и/или его производных при соотношении хитозан/мономер от 1:3 до 1:15 осново-моль/моль в присутствии окислительно-восстановительной системы, включающей аскорбиновую кислоту и пероксид водорода при соотношении хитозан/ H_2O_2 от 10:1 до 75:1 осново-моль/моль, где в качестве растворителя используют водноуксуснокислые растворы с содержанием уксусной кислоты от 1,2мас.% до 3мас.% или водносолянокислые растворы с содержанием соляной кислоты от 0,5мас.% до 1мас.%, при значениях рН от 4 до 6, и

2) добавление к реакционной массе стадии 1 акриловой кислоты при соотношении хитозан/акриловая кислота от 1:1 до 1:10.

4. Способ получения флокулянта по любому из пунктов 1-2, в котором соотношение хитозан /акриламид и/или его производные составляет от 1:3 до 1:10, предпочтительно от 1:5 до 1:9.

5. Способ получения флокулянта по любому из пунктов 1-3, в котором производные акриламида представляют собой метакриламид, N-алкилакриламид.

6. Способ получения флокулянта по любому из пунктов 1-3, в котором соотношение аскорбиновой кислоты и пероксида водорода составляет 1:1.

7. Способ получения флокулянта по любому из пунктов 1-3, в котором используют 30% водный раствор пероксида водорода.

8. Способ получения флокулянта по любому из пунктов 1-3, в котором сополимеризацию проводят при температуре от 15 до 30⁰С.

9. Способ получения флокулянта по любому из пунктов 1-3, дополнительно включающий добавление гидроксида натрия для регулирования рН.

10. Способ получения флокулянта по пункту 3, в котором акриловую кислоту предварительно обрабатывают гидроксидом натрия.

11. Флокулянт для очистки воды, полученный способом по любому из пунктов 1-10.

12. Применение флокулянта по пункту 11 для очистки воды.

13. Применение по пункту 12, где вода представляет собой поверхностные и

грунтовые воды, морскую воду, воду для хозяйственных и питьевых нужд, в частности воду для капельного полива в сельском хозяйстве; сточные воды гальванических, нефтеперерабатывающих, лакокрасочных, кожевенных, пищевых производств; сточные воды предприятий по производству строительных материалов, бумаги.

14. Применение флокулянта по пункту 12 для очистки воды от загрязнений, выбранных из взвешенных частиц, гуминовых кислот, хлора, ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов, латексов, целлюлозы, белков и других.

15. Способ очистки воды, включающий обработку воды флокулянтом по пункту 11.

16. Способ по пункту 15, где вода представляет собой поверхностные и грунтовые воды, морскую воду, воду для хозяйственных и питьевых нужд, в частности воду для капельного полива в сельском хозяйстве; сточные воды гальванических, нефтеперерабатывающих, лакокрасочных, кожевенных, пищевых производств; сточные воды предприятий по производству строительных материалов, бумаги.

17. Способ по пункту 15 или 16 для очистки воды от загрязнений, выбранных из взвешенных частиц, гуминовых кислот, хлора, ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов, латексов, целлюлозы, белков и других.

18. Способ очистки сточных вод по любому из пунктов 15-17, включающий добавление дополнительных реагентов, выбранных из гипохлорита натрия, коагулянта, раствора NaOH.

19. Способ очистки сточных вод по пункту 18, где коагулянт представляет собой Аква аурат 30, сульфат алюминия, полиалюминия хлорид, сульфаты и хлориды железа.

20. Способ очистки сточных вод любому из пунктов 15-19, включающий выпадение осадка и его фильтрацию.

По доверенности

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202191722

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C02F 1/56 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 251/00 (2006.01)
C08B 37/08 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C02F 1/52, 1/56, C08F 220/56, 251/00, C08B 37/08

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, ESPACENET, PATENTSCOPE, USPTO, REAXYS, EPOQUE, Google Patents, Яндекс

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	МОЧАЛОВА А.Е. Привитые и блок-сополимеры виниловых мономеров и хитозана, нанокompозиты на его основе. Синтез, структура и функциональные свойства. Нижний Новгород 2018. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. [онлайн] [найдено 2021-11-16]. Найдено в < https://www.vstu.ru/upload/iblock/6df/6dfae40bccf02e6d6f37dde852c1c6e2.pdf > с. 84-91, табл. 8,9 Раздел 2.1. Привитая и блок-сополимеризация виниловых мономеров с хитозаном с. 94-96, табл.11 Раздел 2.2. Молекулярно-массовые характеристики привитых и блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами с.111-123 Раздел 2.4. Флокулирующая, коагулирующая и сорбционная способности хитозана и его сополимеров с. 196-197 Раздел 4.1. Методы получения привитых и блок-сополимеров хитозана с виниловыми мономерами с.211-212 Раздел 4.6. Методики определения флокулирующей, коагулирующей и сорбционной способностей хитозана и его сополимеров	1,2,4,6,8,11,12-14, 15-17
Y		3,5,7, 9-10,18-20
X	SKOTNIKOVA D.S. et al. Sorption of Metal Ions by Chitosan Copolymers with Vinyl Monomers. RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY, 2019, Vol. 92, No.5, p.634-638 doi: 10.1134/S1070427219050082 реферат с.634 правая колонка две строки снизу-с.635 левая колонка строка 2 с.635 разделы «Experimental», «Results and Discussion» с.636 правый столбец два абзаца сверху, табл.1 с.637 табл.3	1,4,6,8,11,12-14, 15-17
Y		3,5,7,9-10, 18-20
X	BO YUAN et al. The Flocculating Properties of Chitosan-graft-Polyacrylamide Flocculants (I) – Effect of the Grafting Ratio. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2010, Vol.117, p.1876-1882 doi: 10.1002/app.32047 с.1877 раздел «Preparation of chitosan-graft-PAM» с. 1880 раздел «The flocculating properties of the graft copolymers»	11,12-14,15-17
A		1-10,18-20

A	CN 112408653 A (JIANGXI ECO ADVANCE CO LTD) 2021-02-26 весь документ	1-20
A	CN 104774290 A (UNIV NANJING NORMAL) 2015-07-15 весь документ	1-20

<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении		
<p>* Особые категории ссылочных документов: «А» - документ, определяющий общий уровень техники «D» - документ, приведенный в евразийской заявке «E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее «O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д. "P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"</p>	<p>«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения «X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности «Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории «&» - документ, являющийся патентом-аналогом «L» - документ, приведенный в других целях</p>	
Дата проведения патентного поиска: 02/12/2021		
Уполномоченное лицо: Заместитель начальника Управления экспертизы Начальник отдела химии и медицины	 _____ А.В. Чебан	