

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291298** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.03.24

(51) Int. Cl. **C02F 1/56** (2006.01)
C08F 251/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.05.18

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОКУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, ФЛОКУЛЯНТ, ПОЛУЧЕННЫЙ ЭТИМ СПОСОБОМ, ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ЭТОГО ФЛОКУЛЯНТА**

(96) **2022000039 (RU) 2022.05.18**

(72) Изобретатель:

(71) Заявитель:

Мочалова Алла Евгеньевна (RU)

**ШАШКИН ОЛЕГ АНАТОЛЬЕВИЧ;
МОЧАЛОВА АЛЛА ЕВГЕНЬЕВНА
(RU)**

(74) Представитель:

Ваулина Л.В. (RU)

(57) Способ получения флокулянта для очистки воды включает приготовление водноуксуснокислого раствора хитозана с содержанием уксусной кислоты от 1,2-3 мас.% или водносолянокислого раствора хитозана с содержанием соляной кислоты от 0,5-1 мас.% при значениях pH 4-6, сополимеризацию водноуксуснокислого раствора хитозана или водносолянокислого раствора хитозана с содержанием соляной кислоты и мономера акриламида и/или его производных при соотношении, осново-моль/моль: хитозан - 1, акриламид - 3, затем осуществляют продувку реакционной смеси раствора хитозана и акриламида аргоном, сополимеризацию проводят в присутствии окислительно-восстановительной системы, включающей аскорбиновую кислоту, растворенную в воде в соотношении $C_6H_8O_6:H_2O_2$ - 1:1 моль, и пероксид водорода при соотношении, осново-моль/моль: хитозан - 10-75, H_2O_2 - 1, после чего вводят акриловую кислоту, предварительно нейтрализованную гидроксидом натрия NaOH, при соотношении, осново-моль/моль: хитозан - 1, акриловая кислота - 3-10, синтез проводят при температуре 15-30°C в течение 3,5-6 ч. Полученный флокулянт для очистки воды представляет собой сополимер хитозан/акриламид/акриловая кислота с молекулярной массой не менее 1270000 при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль: хитозан - 1, акриламид - 3, акриловая кислота - 3-10, в котором содержание хитозана составляет не менее 15 мас.%, содержание кислотных групп не менее 8,7 мас.% и содержание основного вещества - не менее 3-5%. Полученный флокулянт применяют для очистки воды от загрязнений, выбранных из взвешенных частиц, хлора, ионов металлов, нефтепродуктов. Способ очистки воды включает обработку воды полученным флокулянтом, выпадение осадка и его фильтрацию. Техническим результатом от использования изобретения является повышение экологической безопасности и эффективности флокулянта, расширение области его применения, упрощение технологического процесса его получения и использования.

A1

202291298

202291298

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОКУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, ФЛОКУЛЯНТ, ПОЛУЧЕННЫЙ ЭТИМ СПОСОБОМ, ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ И СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ЭТОГО ФЛОКУЛЯНТА

Изобретение относится к области получения средств для очистки воды и к области экологии, а именно, к способу получения нового эффективного флокулянта для очистки воды на основе хитозана, его применению и к способу очистки воды от естественных и техногенных загрязнений в различных сферах хозяйственной деятельности человека.

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.

Известен полиакриламидный флокулянт, модифицированный хитозаном, и способ его получения (CN106008822, 12.10.2016), включающий подготовку раствора хитозана определенной концентрации, раствора акриламида определенной концентрации, раствора инициатора определенной концентрации, раствора амина определенной концентрации и раствора формальдегида определенной концентрации; нагревание при нормальном давлении раствора хитозана и раствора акриламида до 45-50° С, при непрерывной подаче азота в течение 20-40 минут; добавление раствора инициатора, раствора амина и раствора

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

Известен метод подготовки и применение синтезированного агента по удалению мутности, инициированного плазмой (CN105622848, приоритет от 21.03.2016), включающий добавление природного макромономера в кислотный раствор, до полного растворения с последующим добавлением мономера акриламида и функционального мономера до полного растворения с получением смеси мономеров; введение смеси мономеров в плазменное инициирующее устройство при комнатной температуре, предварительное продувание газом азотом для деоксигенации и выполнение реакции разряда после деоксигенации и непрерывное продувание азотом во время реакции разряда; 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 инициирование процесса полимеризации и постоянное продувание азотом во время реакции пост-полимеризации, и как следствие, усложнение и удорожание технологического процесса производства.

В статье П. В. Татаринов, 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), описан способ, включающий получение блок-сополимера хитозан-акриламид индуцированным инициированием 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 $\sim 800\,000$, 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.

В статье Д. С. Скотникова, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова «Сорбция ионов металлов сополимерами хитозана с виниловыми мономерами», (Журнал прикладной химии, 2019, т. 92, вып. 5), описан синтез сополимеров хитозана с 4-N-винилпиридином, акриламидом, акриловой кислотой и исследование их сорбционной способности к ионам Cr (III, IV). Для синтеза привитых сополимеров в реактор помещали 3%-ный раствор хитозана в 1.2% уксусной кислоты (или в 0.75% соляной кислоты), расчетное количество 4-N-винилпиридина, акриламида или акриловой кислоты (соотношение [хитозан]/[виниловый мономер] варьировали от 1/1 до 1/3 осново-моль/моль), перемешивали в течение 10 мин при $T = 50^\circ\text{C}$. Затем добавляли $1.4 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ персульфата аммония и проводили синтез в течение 3 ч. Синтез блок-сополимеров проводили при комнатной температуре в присутствии аскорбиновой кислоты ($[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ (моль)) и H_2O_2 ([хитозан]/ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$ осново-моль/моль). В ходе процесса для определения конверсии виниловых мономеров отбирали пробы через каждые 15–30 мин. Получен блок-сополимер хитозана с акриламидом и акриловой кислотой в мольном соотношении хитозан: акриламид: акриловая кислота = 1:3:1 осново-моль:моль:моль при комнатной температуре. Сорбционные свойства хитозана и полученных сополимеров были апробированы при очистке сточных вод одного из гальванических производств Нижнего Новгорода. Сорбционная способность сополимеров хитозана с виниловыми мономерами к ионам хрома увеличивается в ряду хитозан–акриламид < хитозан–4-N-винилпиридин < < хитозан–акриламид–акриловая кислота при одной и той же концентрации сорбента — 1.3 мас%. При этом степень очистки от ионов хрома составляет 18.1 < 39.4 < 81.5% соответственно. Введение в структуру сополимера хитозан–акриламид мономерных звеньев акриловой кислоты в 4 раза повышает эффективность сорбента.

К недостаткам данного исследования относится отсутствие данных по молекулярной массе полученных сополимеров и ограниченный круг их применения, а именно для очистки сточной воды гальванического производства от ионов хрома: Cr(общ.) Cr(III), Cr(VI). Обращает на себя внимание то, что авторы детально исследовали и сравнивали между собой в основном свойства двойных сополимеров разного состава. Приведен лишь один пример для тройного сополимера состава ХТЗ-АА-АК 1:3:1 без детального описания его синтеза и приведения каких-либо характеристик продукта.

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.

Задачей, решаемой настоящим изобретением, являлась разработка способа получения нового флокулянта на основе природного полисахарида хитозана с оптимальным соотношением молекулярной массы и содержанием кислотных групп, обладающего повышенной эффективностью, позволяющей применять его для очистки воды с широким спектром загрязнений на действующих очистных сооружениях.

Техническим результатом от использования изобретения является повышение экологической безопасности и эффективности флокулянта, расширение области его применения, упрощение технологического процесса его получения и использования.

Поставленная задача достигается тем, что способ получения флокулянта для очистки воды на основе хитозана, в котором готовят водноуксуснокислый раствор хитозана с содержанием уксусной кислоты от 1,2-3 мас.% или водносолянокислый раствор хитозана с содержанием соляной кислоты от 0,5-1 мас.% при значениях pH 4-6, осуществляют сополимеризацию водноуксуснокислого раствора хитозана или водносолянокислого раствора хитозана с содержанием соляной кислоты и мономера акриламида и/или его производных при соотношении, осново-моль/моль: хитозан – 1, акриламид 3, затем осуществляют продувку реакционной смеси раствора хитозана и акриламида аргоном, сополимеризацию проводят в присутствии окислительно-восстановительной системы, включающей аскорбиновую кислоту, растворенную в воде в соотношении $C_6H_8O_6:H_2O_2$ – 1:1 моль, и пероксид водорода при соотношении, осново-моль/моль: хитозан – 10-75, H_2O_2 - 1, после чего вводят акриловую кислоту, предварительно нейтрализованную гидроксидом натрия NaOH, при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль: хитозан – 1, акриловая кислота – 3-10, синтез проводят при температуре 15-30°C в течение 3,5-6 часов; используют хитозан с молекулярной массой 150000-250000 и степенью деацетилирования 78-85%; вместо акриламида используют его производные, такие как метакриламид, N-алкилакриламид; соотношение аскорбиновой кислоты и пероксида водорода составляет 1:1 моль; используют 30% водный раствор пероксида водорода; соотношение акриловой кислоты и гидроксида натрия составляет 1:1 моль.

Поставленная задача достигается также тем, что флокулянт для очистки воды на основе хитозана, полученный предлагаемым способом, представляет собой сополимер хитозан/акриламид/акриловая кислота с молекулярной массой не менее 1270000, при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль: хитозан – 1, акриламид - 3, акриловая кислота – 3-10, в котором содержание хитозана составляет не менее 15 масс. %, содержание кислотных групп составляет не менее 8,7 масс. %, содержание основного

вещества составляет не менее 3-5%; представляет собой концентрированный раствор - гель с вязкостью не менее 250 сСт.

Поставленная задача достигается также тем, что применяют флокулянт для очистки воды на основе хитозана, полученный предлагаемым способом, от загрязнений, выбранных из взвешенных частиц, хлора, ионов металлов, нефтепродуктов.

Поставленная задача достигается также тем, что способ очистки воды, включает обработку воды флокулянтом для очистки воды на основе хитозана, полученным предлагаемым способом, выпадение осадка и его фильтрацию; дополнительно добавляют Аква аурат 30.

Предлагаемый способ получения флокулянта для очистки воды осуществляют следующим образом.

Сначала готовят водноуксуснокислый раствор хитозана с содержанием уксусной кислоты от 1,2-3 мас.% или водносолянокислый раствор хитозана с содержанием соляной кислоты от 0,5-1 мас.% при значениях pH=4-6.

Затем осуществляют сополимеризацию водноуксуснокислого раствора хитозана или водносолянокислого раствора хитозана с содержанием соляной кислоты и мономера акриламида и/или его производных при соотношении, осново-моль/моль:

хитозан – 1,
акриламид - 3.

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

Сополимеризацию проводят в присутствии окислительно-восстановительной системы, включающей аскорбиновую кислоту, растворенную в воде в соотношении $C_6H_8O_6:H_2O_2 - 1:1$ моль, и пероксид водорода при соотношении, осново-моль/моль: хитозан – 10-75,
 $H_2O_2 - 1$.

После этого вводят акриловую кислоту, предварительно нейтрализованную гидроксидом натрия NaOH (Акриловая кислота: NaOH = 1:1 в моль), при соотношении, осново-моль/моль:

хитозан – 1,
акриловая кислота – 3 -10.

Синтез проводят при температуре 15-30°C в течение 3,5-6 часов.

Хитозан (ХТЗ), предпочтительно используемый в способе по настоящему изобретению, представляет собой пищевой (кислоторастворимый) светло-кремовый порошок (или чешуйки), без запаха, с молекулярной массой 150000-250000 и степенью деацетилирования 78-85%.

Используемый 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 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 0,5 мас.% до 1 мас.%, предпочтительно 1,2 мас.% уксусной кислоты или 0,75 мас.% соляной кислоты.

В способе по настоящему изобретению предпочтительно используют акриламид (АА) марки ХЧ, без дополнительной очистки. Акриламид представляет собой бесцветные кристаллы с Т. пл. 84,5°C, Т. кип. 25°C, с растворимостью (1 г на 100 г 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.

Продувку инертным газом, предпочтительно аргоном, осуществляют в течение 15-30 минут.

В качестве окислительно-восстановительной системы в способе по настоящему изобретению используют водный раствор аскорбиновой кислоты и водный раствор пероксида 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°C (с разложением).

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

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 $T=48,5^\circ C$, $P=15$ 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 предпочтительном варианте добавление в реакционную смесь акриловой кислоты, предварительно обработанной гидроксидом натрия, осуществляют после достижения глубины превращения акриламида не менее 75%. Контроль осуществляется методом бромид-броматного титрования.

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

Вместо акриламида могут использовать его производные, такие как метакриламид и N-алкилакриламид.

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

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

Синтез проводят при комнатной температуре в течение 3,5-6 часов, предпочтительно 5-ти часов.

Флокулянт для очистки воды, полученный указанным способом, представляет собой сополимер хитозан/акриламид/акриловая кислота в виде концентрированного раствора (геля) с вязкостью не менее 250 сСт, с молекулярной массой не менее 1270000, при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль/моль:

хитозан – 1,

акриламид - 3,

акриловая кислота – 3-10,

в котором содержание хитозана составляет не 15 масс. %, содержание кислотных групп составляет не менее 8,7 масс. %; и содержание основного вещества - не менее 3-5%.

В предпочтительном варианте изобретения содержание хитозана в сополимере составляет не менее 22 масс. %.

Флокулянт, полученный предлагаемым способом, применяют для очистки воды, включающей поверхностные и грунтовые воды, морскую воду (для удаления взвешенных веществ), воды для хозяйственных и питьевых нужд, 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, ионы металлов, хлор, нефтепродукты.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения флокулянт по изобретению может использоваться в комбинации с коагулянтами, такими как Аква аурат 30.

Способ очистки сточных вод включает выпадение осадка и его фильтрацию. Количество флокулянта варьируется в зависимости от степени загрязненности природной

воды или стоков в конкретных условиях применения и определяется эмпирическим путем.

Применение полученного флокулянта 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.

В данной заявке на патент определены оптимальные соотношения между значениями молекулярной массы и содержанием кислотных групп в сополимере на основе природного биоразлагаемого полисахарида - хитозана, что обеспечивает повышение экологической безопасности и эффективности флокулянта, расширение области его применения, упрощение технологического процесса его получения и использования. С ростом молекулярной массы увеличивается флокулирующая способность сополимера, а наличие в его составе кислотных групп придает дополнительные свойства – сорбция загрязнений различной природы по механизму электростатического взаимодействия.

Полученный флокулянт может заменить синтетические флокулянты без существенного изменения технологических схем очистки воды и состава оборудования, что значительно расширяет сферу его применения, упрощает технологии очистки воды и повышает экологичность процесса очистки, путем повышения качественных характеристик флокулянтов, которые используют для очистки воды, имеющей различные значения кислотности, солености, концентрации широкого круга загрязнителей.

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

Пример 1.

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 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). За 15 мин полимеризовалось до 95% АА, после чего вводили АК, нейтрализованную NaOH (соотношение ХТЗ/АА/АК - 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 основ-моль/моль/моль) нецелесообразен, так как содержание кислотных групп в них не превышает 9% (чем выше содержание кислотных групп в сополимере, тем выше его эффективность очистки от положительно заряженных загрязнителей, например, ионов металлов).

Также с целью определения молекулярной массы и кислотных групп был синтезирован предлагаемым способом сополимер состава ХТЗ-АА-АК 1:3:1, известный из статьи Д. С. Скотникова, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова «Сорбция ионов металлов сополимерами хитозана с виниловыми мономерами» (Журнал прикладной химии, 2019, т. 92, вып. 5), для сравнения вышеуказанных параметров.

В таблице 1 представлен состав реакционной смеси для синтеза сополимеров ХТЗ-АА-АК в расчете на 1 литр 3% водноуксуснокислого или водносолянокислого раствора хитозана ($T=15-20^{\circ}\text{C}$, $24-30^{\circ}\text{C}$, $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,1 - 0,28 \text{ г}$ ($[\text{ХТЗ}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 10:1 - 75:1$ основ-моль/моль), $m(\text{аск. кисл.}) = 10,87 - 1,4 \text{ г}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Аск. кисл.}] = 1:1$ моль/моль)). Остальная масса до 1 кг — H_2O .

Таблица 1

Состав реакционной смеси для синтеза сополимеров ХТЗ-АА-АК

Уксусная кислота CH_3COOH Н 1,2 - 3 масс.%, г	Соляная кислота HCl 0,5 - 1 масс.%, г	ХТЗ, г	АА, г	[ХТЗ]/[АА] основ-моль/ моль/ моль	Акри- ловая кисло- та АК, г	NaOH, г	Содержа- ние ХТЗ во флокулян- те, масс.%	Продол- житель ность синтеза при $t=15-20^{\circ}\text{C}$, мин.	Продол- житель ность синтеза при $t=24-30^{\circ}\text{C}$, мин.	Молеку- лярная масса итогово- го сополи- мера	Содер- жание кислот- ных групп, масс.%
11,7-29,2		30	39,6	*1:3:1	13,4	7,4	36	300	210	940 000	15,9
				1:3:3	40,2	22,3	27	300	210	1 270 000	21,2
				1:3:5	67,0	37,2	22	300	210	1 850 000	28,8
				1:3:7	93,7	52,1	18	300	210		9
				1:3:10	133,9	74,4	15	300	210		8,7
	13,2-26,4	30	39,6	*1:3:1	13,4	7,4	36	300	210	940 000	15,9
				1:3:3	40,2	22,3	27	300	210	1 270 000	21,2
				1:3:5	67,0	37,2	22	300	210	1 850 000	28,8
				1:3:7	93,7	52,1	18	300	210		9
				1:3:10	133,9	74,4	15	300	210		8,7

* Для сополимера данного состава (взяты из статьи Д. С. Скотникова, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова «Сорбция ионов металлов сополимерами хитозана с виниловыми мономерами», (Журнал прикладной химии, 2019, т. 92, вып. 5)) в целях сравнения определена молекулярная масса и количество кислотных групп.

В связи с тем, что содержание кислотных групп по вариантам синтеза с составом реакционной смеси ХТЗ-АА-АК 1:3:7 и 1:3:10 незначительное, расчет молекулярной массы для этих вариантов синтеза не производился.

Пример 2.**Результаты очистки сточной воды гальванического производства от ионов марганца.**

В 100 мл сточных вод, содержащих ионы марганца, при комнатной температуре вносили 1,8 мл 0,1% раствора сополимера хитозан-акриламид-акриловая кислота ХТЗ-АА-АК ($1,8 \cdot 10^{-3}\%$), полученного по Примеру 1, в соотношении 1:3:3 осново-моль/моль/моль и перемешивали в течение 10 минут. Результаты очистки представлены в Таблице 2.

Таблица 2

Результаты очистки сточной воды гальванического производства от ионов марганца сополимерами хитозан-акриламид-акриловая кислота по Примеру 1

Реагент	Содержание ионов марганца, мг/дм^3
Исходная сточная вода	0,3
Сополимер ХТЗ-АА-АК $1,8 \cdot 10^{-3}\%$	0,08

Результаты испытаний показали высокую эффективность флокулянтов при очистке сточных вод гальванического производства от ионов марганца: обработка по схеме ХТЗ-АА-АК ($1,8 \cdot 10^{-3}\%$) снижает содержание ионов марганца с $0,3 \text{ мг/дм}^3$ до $0,08 \text{ мг/дм}^3$. Принимая во внимание, что ионы марганца являются сложными загрязнителями, можно считать, что ионы других металлов также можно эффективно сорбировать с помощью флокулянтов по настоящему изобретению.

Пример 3.**Результаты очистки сточной воды нефтеперерабатывающего предприятия.**

В 100 мл сточных вод при комнатной температуре вносили определенное (в соответствии с Таблицей 3) количество сополимера хитозан-акриламид-акриловая кислота, полученного по Примеру 1, в соотношении 1:3:5 осново-моль/моль/моль и перемешивали в течение 5 минут, затем добавляли (в соответствии с Таблицей 3) количество Аква аурата. 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 3.

Таблица 3

Результаты очистки сточной воды нефтеперерабатывающего предприятия

сополимерами хитозан-акриламид-акриловая кислота по Примеру 1

Реагент	Химическое потребление кислорода (ХПК), мгО/дм ³	Массовая концентрация нефтепродуктов, мг/дм ³	Взвешенные вещества, мг/дм ³
Исходная сточная вода	1856	23	78
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-АК (1,6*10⁻³%) + аква аурат (1*10⁻²%) снижает показатель «Химическое потребление кислорода» (ХПК) с 1856 до 1476 мгО/дм³, 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, нефтепродуктов, ионов металлов.

2) возможность постепенной замены предлагаемым флокулянтом синтетических флокулянтов 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.

По сравнению с предлагаемым флокулянтом сополимер [ХТЗ]-[АА]-[АК] 1:3:1, известный из статьи Д. С. Скотникова, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова «Сорбция ионов металлов сополимерами хитозана с виниловыми мономерами», (Журнал прикладной химии, 2019, т. 92, вып. 5), содержащий достаточное количество кислотных групп (15,9 масс.%), но относительно небольшую молекулярную массу (940 000), имеет ограниченную область применения – эффективное извлечение ионов металлов при низкой флокулирующей способности к другим видам загрязнений.

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 на основе хитозана, в котором готовят водноуксуснокислый раствор хитозана с содержанием уксусной кислоты от 1,2-3 мас.% или водносолянокислый раствор хитозана с содержанием соляной кислоты от 0,5-1 мас.% при значениях рН 4-6, проводят сополимеризацию водноуксуснокислого раствора хитозана или водносолянокислого раствора хитозана с содержанием соляной кислоты и мономера акриламида и/или его производных при соотношении, осново-моль/моль:

хитозан – 1,

акриламид - 3,

после чего продувают реакционную смесь раствора хитозана и акриламида аргоном, при этом сополимеризацию проводят в присутствии окислительно-восстановительной системы, включающей аскорбиновую кислоту, растворенную в воде в соотношении $C_6H_8O_6:H_2O_2$ – 1:1 моль, и пероксид водорода при соотношении, осново-моль/моль:

хитозан – 10-75,

H_2O_2 - 1,

после этого вводят акриловую кислоту, предварительно нейтрализованную гидроксидом натрия NaOH, при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль:

хитозан – 1,

акриловая кислота – 3-10,

синтез проводят при температуре 15-30°C в течение 3,5-6 часов.

2. Способ по п. 1, *отличающийся* тем, что используют хитозан с молекулярной массой 150000-250000 и степенью деацетилирования 78-85%.

3. Способ по п. 1, *отличающийся* тем, что вместо акриламида используют его производные, такие как метакриламид, N-алкилакриламид.

4. Способ по п. 1, *отличающийся* тем, что соотношение аскорбиновой кислоты и пероксида водорода составляет 1:1 моль.

5. Способ по п. 1, *отличающийся* тем, что используют 30% водный раствор пероксида водорода.

6. Способ по п. 1, *отличающийся* тем, что соотношение акриловой кислоты и гидроксида натрия составляет 1:1 моль.

7. Флокулянт для очистки воды, полученный способом по п. 1, представляющий собой сополимер хитозан/акриламид/акриловая кислота с молекулярной массой не менее 1270000, при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль:

хитозан – 1,

акриламид - 3,

акриловая кислота – 3-10,

в котором содержание хитозана составляет не менее 15 масс. %, содержание кислотных групп не менее 8,7 масс. % и содержание основного вещества - не менее 3-5 %.

8. Флокулянт по п. 7, *отличающийся* тем, что представляет собой

концентрированный раствор - гель с вязкостью не менее 250 сСт.

9. Применение флокулянта для очистки воды по п. 7 от загрязнений, выбранных из взвешенных частиц, хлора, ионов металлов, нефтепродуктов.

10. Способ очистки воды, включающий обработку воды флокулянтом по п. 7, выпадение осадка и его фильтрацию.

11. Способ по п. 10, *отличающийся* тем, что дополнительно включает добавление Аква аурат 30.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

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

Номер евразийской заявки:

202291298**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**C02F 1/56 (2006.01)
C08F 251/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C02F 1/00, 1/52, 1/56, C08F 220/00, 220/02, 220/52-220/56, 251/00, C08B 37/00, 37/08, C08L 5/00, 5/08

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, ЕАПАТИС, ЕРОQUE Net, Reaxys, Google**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
D, A	СКОТНИКОВА Д.С и др. СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СОПОЛИМЕРАМИ ХИТОЗАНА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ. Журнал Прикладной Химии, 2019, Т.92, Вып.5, страницы 599-604	1-11
A	RU 2253625 C1 (ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (СТАТУС ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ) (ИНСТИТУТ ХИМИИ ДВО РАН)) 10.06.2005	1-11
A	RU 2495829 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" (ВОЛГТУ)) 20.10.2013	1-11
A	CN 109319908 A (SHANGHAI NAT ENGINEERING RES CENTER NANOTECHNOLOGY CO LTD) 12.02.2019	1-11

 последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«Е» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«О» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

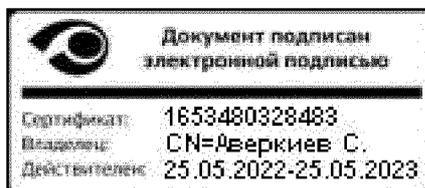
«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«У» - 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

Дата проведения патентного поиска: 19 октября 2022 (19.10.2022)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев