

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291299** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.03.30

(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) **2022000040 (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 и акриламида при соотношении, осново-моль/моль: хитозан - 1, акриламид - 5-9, проведение сополимеризации 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, синтез проводят при температуре 15-30°C в течение 3,5-6 ч. Флокулянт для очистки воды, полученный указанным способом, представляет собой сополимер хитозан/акриламид с молекулярной массой не менее 830000 при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль: хитозан - 1, акриламид - 5-9, в котором содержание хитозана составляет не менее 20 мас.%. Флокулянт для очистки воды, полученный указанным способом, применяют для очистки воды от загрязнений, выбранных из взвешенных частиц, гуминовых кислот, хлора, ионов металлов, таких как железо и алюминий, нефтепродуктов. Способ очистки воды включает обработку воды флокулянтом для очистки воды, полученным указанным способом, выпадение осадка и его фильтрацию. Техническим результатом от использования изобретения является повышение экологической безопасности и эффективности флокулянта, упрощение технологического процесса его получения и использования.

A1

202291299

202291299

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 и к способу очистки воды от естественных и техногенных загрязнений в различных сферах хозяйственной деятельности человека с помощью этого флокулянта.

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.

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.

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, иницированного плазмой (CN105622848, 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 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; 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.

В диссертации А. Е. Мочаловой «Привитые и блок-сополимеры виниловых мономеров и хитозана, наноккомпозиты на его основе. Синтез структура и функциональные свойства», 2018 г., описан оригинальный метод синтеза блок-сополимеров виниловых мономеров с хитозаном в мягких условиях с высоким выходом целевого продукта (до 97%). Процесс иницируется радикалами, образующимися на цепях хитозана в результате радикальной дегградации полисахарида под действием окислительно-восстановительной системы пероксид водорода - аскорбиновая кислота. (Комментарий: предлагаем добавить из диссертации следующий абзац о привитых для противопоставления с нашими блок-

сополимерами, так как применение при очистке различных загрязнителей в диссертации описано только для привитых.) Привитую полимеризацию мономеров, хорошо растворимых в воде - АА, ВП на хитозан также проводили в водном растворе СН₃СООН (рН раствора изменяли от 3.6 до 5.5), содержащем полисахарид, с использованием в качестве инициатора ПСА или ДАК при 333 К. Содержание мономеров варьировали от 0.33 до 4.6 моль на моль звена глюкозамина. В случае с АА, систему полисахарид – мономер перед началом синтеза продували аргоном, затем температуру реактора поднимали до 323 К и вводили в реакцию смесь инициатор, растворенный в воде. Блок-сополимеры хитозана с мономерами (АА, ВП) получали в водноуксуснокислых растворах полисахарида 3 мас. % с концентрацией уксусной кислоты 1.2 – 6 мас. % при 291-296 К. При перемешивании в раствор хитозана последовательно добавляли мономер (соотношение [ХТЗ]/[мономер] изменяли от 1:0,33 до 1:4,6 осново-моль/моль), аскорбиновую кислоту ($[C_6H_8O_6]/[H_2O_2]=1$ (в моль)) и H₂O₂ ($[ХТЗ]/[H_2O_2] = 50$ осново-моль/моль). Было установлено, что блок-сополимеры хитозана с виниловыми мономерами являются биоразлагаемыми. Полифункциональность хитозана и его сополимеров была использована для разработки новых катионоактивных реагентов широкого спектра действия: флокулянтов, коагулянтов, сорбентов, применяемых для очистки сточных вод различных производств (нефте содержащих сточных вод, гальваностокков) и в процессах подготовки питьевой воды. Разработан и успешно применен для очистки сточных вод высокоэкономичный метод «двойной добавки», в котором на первой стадии вводится катионоактивный флокулянт - сополимер хитозана, на второй – анионоактивный флокулянт (сополимер метакриловой кислоты).

К недостаткам данного исследования относится отсутствие данных по молекулярной массе полученных сополимеров. Одновременно, исследованные в диссертации сополимеры и способы их применения имеют ряд ограничений. В экспериментах по очистке различных загрязнителей в рамках данной диссертации из сополимеров ХТЗ-АА были использованы только привитые сополимеры ХТЗ-АА. Так, очистка сточных вод городского коммунального предприятия осуществлена методом «двойной добавки», в котором на первой стадии вводился привитой сополимер ХТЗ-АА, а на второй – полианионный флокулянт – ПАФ (поли(мет)акриловый флокулянт). Наличие синтетического полиакрилового реагента может свидетельствовать о меньшей экологичности применения. Предлагаемый в данной заявке на патент способ очистки исключает синтетические реагенты. При этом полученные сополимеры способны связывать ионы Al³⁺, используемые при первичной обработке воды в составе коагулянта (сульфат алюминия, Аква аурат) для снятия цветности воды. Речную воду в ходе экспериментов в рамках указанной диссертации очищали с помощью хитозана, что в сравнении с разработанными в рамках настоящей заявки сополимерами более затратно в силу высокой цены хитозана (примерно в 10 раз дороже используемого в сополимере ХТЗ-АА акриламида). Одновременно, показатели цветности очищаемой речной воды при всех испытаниях в рамках диссертации оказались 20 и выше (т.е. на пределе или хуже предельно-допустимых концентраций

(ПДК)). Кроме того, чистый хитозан не растворяется в воде, что требует предварительной подготовки реагента для последующего использования на очистных сооружениях. Для подготовки стоков гальванических производств в диссертации также использовался немодифицированный хитозан. В приведенных в диссертации опытах по очистке нефтесточков не использованы блок-сополимеры ХТЗ-АА и результаты очистки учитывают только нефтепродукты, в то время как разработанные в заявленной на патент работе флокулянты могут быть использованы и были апробированы для очистки от следующих загрязнителей: нефтепродукты, взвешенные вещества, ХПК (химическое потребление кислорода).

В отличие от исследованных в диссертации сополимеров, предлагаемый в рамках настоящей заявки блок-сополимер ХТЗ-АА имеет комбинированный эффект, так как в рамках единого сквозного процесса очищает речную воду как от гуминовых кислот (влияющих на мутность и цветность), так и от хлора и ионов металлов (в примерах - алюминия и железа). В сравнении с указанными в диссертации привитыми сополимерами ХТЗ-АА, разработанные в рамках настоящей заявки блок-сополимеры ХТЗ-АА могут быть синтезированы без применения аргона, что имеет значительный эффект с точки зрения экономики (снижение себестоимости) и процесса производства флокулянта (повышение безопасности, так как нет необходимости в транспортировке, хранении и применении газа аргона) в промышленных условиях. Кроме того, в процессе синтеза не нужно нагревать реакционную смесь до 323 К (около 50°C), что имеет несомненный экономический и экологический эффект (снижается потребность в электроэнергии и, как результат, снижается углеродный след). В сравнении с исследованными в диссертации флокулянтами блок-сополимерами ХТЗ-АА, разработанные в настоящей работе имеют большее содержание акриламида (соотношение ХТЗ-АА от 1:5 до 1:9), что ведет к увеличению ММ (молекулярной массы) и размеру образуемых макромолекул сополимера, что способствует лучшему связыванию частиц загрязнителей и, как результат, повышению флокулирующей способности сополимера. При этом большее содержание акриламида не ухудшает экологическую составляющую флокулянта, так как связанный с хитозаном в одной молекуле акриламид биоразлагаем.

В статье П. В. Татаринев, 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°C). 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·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 ($[\text{хитозан}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 50$ осново-моль/моль). 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 при одной и той же концентрации сорбента — 1.3 мас%. При этом степень очистки от ионов хрома составляет $18.1 < 39.4$ соответственно.

Таким образом, сополимер ХТЗ-АА из статьи менее эффективен, чем сополимер хитозан-4-N-винилпиридин, что, обусловлено его низкой молекулярной массой. Одновременно, исследованные в статье сополимеры имеют ряд ограничений. Применение полученного блок-сополимера ХТЗ-АА только для сорбции ионов хрома свидетельствует о его ограниченном применении. В представленной статье соотношение $[\text{хитозан}]/[\text{виниловый мономер} - \text{АА}]$, в том числе и по блок сополимерам ХТЗ-АА, варьировали от 1/1 до 1/3 осново-моль/моль).

В сравнении с ними разработанные и предлагаемые в настоящей заявке на патент блок-сополимеры ХТЗ-АА имеют большее содержание АА (соотношение ХТЗ-АА 1:5 до 1:9), что ведет к увеличению молекулярной массы и размеру образуемых макромолекул

сополимера, что способствует лучшему связыванию частиц загрязнителей и, как результат, повышению флокулирующей способности сополимера. В сравнении с указанными в статье привитыми сополимерами ХТЗ-АА разработанные в рамках настоящей заявки блок-сополимеры ХТЗ-АА могут быть синтезированы без применения аргона, что имеет значительный эффект с точки зрения экономики (снижение себестоимости) и процесса производства (повышение безопасности, так как нет необходимости в транспортировке, хранении и применении газа аргон) в промышленных условиях. Кроме того, в процессе синтеза не нужно нагревать реакционную смесь до 50°C, что имеет несомненный экономический и экологический эффект (снижается потребность в электроэнергии и, как результат, снижается углеродный след).

Задачей, решаемой настоящим изобретением, являлась разработка способа получения нового флокулянта на основе природного хитозана достаточно экологичного из-за значительного содержания хитозана по отношению к содержанию акриламида, но с повышенной молекулярной массой, позволяющей применять его для очистки воды с широким спектром загрязнений на действующих очистных сооружениях.

Техническим результатом от использования изобретения является повышение флокулирующей способности и эффективности флокулянта, упрощение технологического процесса его получения и использования.

Поставленная задача достигается тем, что 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 и акриламида при соотношении, осново-моль/моль: хитозан – 1, акриламид - 5-9, проведение сополимеризации 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, синтез проводят при температуре 15-30°C в течение 3,5-6 часов; используют хитозан с молекулярной массой 150000-250000, 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.

Поставленная задача достигается также тем, что флокулянт для очистки воды, полученный предлагаемым способом, представляет собой сополимер хитозан/акриламид с молекулярной массой не менее 830000, при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль: хитозан – 1, акриламид – 5-9, в котором содержание хитозана составляет не менее 20 масс. %; представляет собой концентрированный раствор - гель с вязкостью не менее 250 сСт и содержанием основного вещества не менее 3-5%.

Поставленная задача достигается также тем, что флокулянт для очистки воды, полученный предлагаемым способом, применяют для очистки воды от загрязнений,

выбранных из взвешенных частиц, гуминовых кислот, хлора, ионов металлов, таких как железо и алюминий, нефтепродуктов.

Поставленная задача достигается также тем, что способ очистки воды, включает обработку воды флокулянтom для очистки воды, полученным предлагаемым способом, выпадение осадка и его фильтрацию; дополнительно включает добавление реагентов, таких как гипохлорит натрия, раствор NaOH, коагулянт, представляющий собой Аква аурат 30, сульфат алюминия, полиалюминия хлорид, сульфаты и хлориды железа.

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 водносолянокислого раствора хитозана с содержанием соляной кислоты от 0,5-1 мас.% при значениях pH 4-6.

Затем проводят сополимеризацию водноуксуснокислого раствора хитозана или водносолянокислого раствора хитозана и акриламида при соотношении, осново-моль/моль: хитозан – 1, акриламид - 5-9.

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.

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

В результате получают флокулянт для очистки воды, представляющий собой сополимер хитозан/акриламид с молекулярной массой не менее 830000, при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль: хитозан – 1, акриламид – 5-9.

Содержание хитозана в полученном сополимере составляет не менее 20 масс. %.

Полученный сополимер представляет собой концентрированный раствор (гель) с вязкостью не менее 250 сСт и содержанием основного вещества не менее 3-5%.

Хитозан (ХТЗ), предпочтительно используемый для получения флокулянтов 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.

В качестве окислительно-восстановительной системы в способе по настоящему изобретению используют водный раствор аскорбиновой кислоты и водный раствор перексид 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 $H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

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 в течение 3,5-6 часов, предпочтительно 5-ти часов.

Полученный флокулянт применяют 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 металлов, таких как железо и алюминий, нефтепродукты.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения флокулянты по настоящему изобретению могут 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.

Способ очистки сточных вод включает обработку воды флокулянтом, полученным предлагаемым способом, 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 сополимеров хитозана с акриламидом 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 микрофильтрация 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.

Полученные флокулянты с повышенной молекулярной массой, имеющие в составе значительное содержание хитозана по отношению к акриlamиду, обладают повышенной эффективностью, позволяют использовать их для очистки воды с широким спектром загрязнений, а также обладают повышенной безопасностью, поскольку созданы на основе экологичного биоразлагаемого природного полимера хитозана.

Полученные флокулянты могут заменить синтетические флокулянты без существенного изменения технологических схем очистки воды и состава оборудования, что значительно расширяет их сферу 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 .

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 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.

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. %.

В Таблице 1 представлен состав реакционной смеси для синтеза сополимеров ХТЗ-АА в расчете на 1 литр 3% водноуксуснокислого (или водносолянокислого) раствора хитозана ($T=15-20^0\text{ C}$, $24-30^0\text{ C}$, $m(H_2O_2) = 2,1 - 0,28\text{ г}$ ($[ХТЗ] / [H_2O_2] = 10:1 — 75:1$ осново-моль/моль), $m(\text{Аск. кис.}) = 10,87 - 1,4\text{ г}$ ($[H_2O_2] / [\text{Аск. Кис.}] = 1:1$ моль/моль)). Остальная масса до 1 кг — H_2O .

Таблица 1

Состав реакционной смеси для синтеза сополимеров ХТЗ-АА

[ХТЗ]/[АА, осново-моль/моль]	Уксусная кислота СНЗСООН 1,2 - 3 масс.%, г	Соляная кислота НСl 0,5 - 1 масс.%, г	ХТЗ, г	АА, г	Содержание ХТЗ во флокулянте, масс%	Продолжительность синтеза при $t=15-20^0\text{ C}$, мин.	Продолжительность синтеза при $t=24-30^0\text{ C}$, мин.	Молекулярная масса итогового сополимера
1:5	11,7 - 29,2		30	66,0	31	300	210	830 000
1:6				79,2	27	300	210	950 000
1:7				92,4	25	300	210	1 200 000
1:8				105,6	22	300	210	
1:9				118,9	20	300	210	
1:5		13,2-26,4	30	66,0	31	300	210	830 000
1:6				79,2	27	300	210	950 000
1:7				92,4	25	300	210	1 200 000
1:8				105,6	22	300	210	
1:9				118,9	20	300	210	

При проведении синтеза сополимеров ХТЗ-АА с составом реакционной смеси, в которой доля акриламида превышает 9 (например, ХТЗ-АА 1:10), глубина превращения акриламида не превышает 75%, что требует введения дополнительной технологической стадии – очистки продукта синтеза от непрореагировавшего мономера акриламида, которые являются токсичными. Поэтому синтез сополимеров ХТЗ-АА 1:10 и с более высокой долей акриламида нецелесообразен.

Пример 2.

Исследование флокулирующей активности сополимеров, полученных по Примеру 1, на образцах речной воды в р. Керженец, 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 р. Керженец с использованием сополимеров, полученных по Примеру 1 (ХТЗ-АА 1:5)

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

4	Аква аурат $1,6 \cdot 10^{-3} \%$ NaOH $3,2 \cdot 10^{-3} \%$ Сополимер ХТЗ-АА $5 \cdot 10^{-4} \%$	0,7	5	0,3	0,5	-	6,3
5	Сополимер ХТЗ-АА $5 \cdot 10^{-4} \%$ NaOH $3,2 \cdot 10^{-3} \%$ Аква аурат $1,6 \cdot 10^{-3} \%$	<0,3	<5	0,08	0,3	-	6,1
6	Сополимер ХТЗ-АА $5 \cdot 10^{-4} \%$ Аква аурат $1,6 \cdot 10^{-3} \%$	0,9	<5	0,5	1,8	-	5,3
7	Сополимер ХТЗ-АА $5 \cdot 10^{-4} \%$ Аква аурат $1,6 \cdot 10^{-3} \%$	1,0	7	0,3	0,4	-	8
Исходная вода ($t=5-7$ $^{\circ}\text{C}$)		2	40-80	2	0,6		6

Полученные сополимеры способны связывать ионы Al^{3+} , используемые при первичной обработке воды в составе коагулянта (сульфат алюминия, аквааурат) для снятия цветности.

Принимая во внимание, что ионы железа и алюминия являются сложными загрязнителями, можно считать, что ионы других металлов также можно эффективно сорбировать с помощью флокулянтов по настоящему изобретению.

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 ($1,6 \cdot 10^{-3} \%$) + флокулянт ($10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4} \%$) + раствор NaOH ($3,2 \cdot 10^{-3} \%$) достигались требуемые (в соответствии с ГОСТ) показатели качества: мутность до $0,3 \text{ мг/дм}^3$, цветность до 5 град, железо $0,13 \text{ мг/л}$, алюминий $0,1 \text{ мг/л}$, pH $\sim 6-6,5$.

Пример 3.

Результаты очистки сточной воды нефтеперерабатывающего предприятия.

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

добавляли необходимое (в соответствии с Таблицей 3). 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 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 2,2*10 ⁻³ % Аква аурат 1*10 ⁻² %	1420	13	< 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, содержание нефтепродуктов с 23 до 13 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 без добавления раствора NaOH при pH воды, равном или выше 8 pH (Схема № 7 в Примере 2);
- 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.

4) предлагаемый в рамках настоящей заявки флокулянт имеет комбинированный эффект, что продемонстрировано при очистке речной воды, так как в рамках единого сквозного процесса очищает речную воду как от гуминовых кислот (влияющих на мутность и цветность), так и от хлора и ионов металлов – алюминия и железа. Это повышает технологичность и экономичность процесса с точки зрения затрат времени, энергии, денежных средств.

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, включающий 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 и акриламида при соотношении, осново-моль/моль:

хитозан – 1,

акриламид - 5-9,

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,

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.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что производные акриламида представляют собой 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. Флокулянт для очистки воды, полученный способом по п. 1, представляющий собой сополимер хитозан/акриламид с молекулярной массой не менее 830000, при следующем соотношении компонентов, осново-моль/моль:

хитозан – 1,

акриламид – 5-9,

в котором содержание хитозана составляет не менее 20 масс. %.

7. Флокулянт по п. 6, отличающийся тем, что представляет собой концентрированный раствор (гель) с вязкостью не менее 250 сСт и содержанием основного вещества не менее 3-5%.

8. Применение флокулянта для очистки воды по п. 6 от загрязнений, выбранных из взвешенных частиц, гуминовых кислот, хлора, ионов металлов, таких как железо и алюминий, нефтепродуктов.

9. Способ очистки воды, включающий обработку воды флокулянтом для очистки воды по п. 6, выпадение осадка и его фильтрацию.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что включает добавление дополнительных реагентов, таких как гипохлорит натрия, раствор NaOH, коагулянт, представляющий собой

Аква аурат 30, сульфат алюминия, полиалюминия хлорид, сульфаты и хлориды железа.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

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

Номер евразийской заявки:

202291299**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	1-10
A	RU 2253625 C1 (ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (СТАТУС ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ) (ИНСТИТУТ ХИМИИ ДВО РАН)) 10.06.2005	1-10
A	RU 2495829 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" (ВОЛГТУ)) 20.10.2013	1-10
A	CN 109319908 A (SHANGHAI NAT ENGINEERING RES CENTER NANOTECHNOLOGY CO LTD) 12.02.2019	1-10

 последующие документы указаны в продолжении

* 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"

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

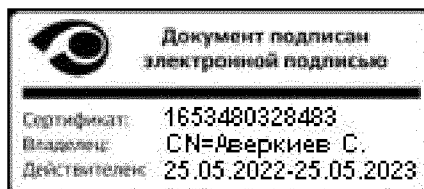
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«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

Дата проведения патентного поиска: 19 октября 2022 (19.10.2022)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев