

WO 2007/111531 A1



AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

- с отчётом о международном поиске
- до истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

В отношении двубуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. "Пояснения к кодам и сокращениям", публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня PCT.

может проводиться через два или более последовательно расположенных слоев (18), (19). Обработка щелочным раствором может проводиться его фильтрацией через слой серпентинита в направлении по ходу потока при очистке воды или в противоположном направлении. Соответствующее управление может осуществляться клапанами (29)-(56). Обеспечивается повышение сорбционной активности серпентинитного материала, расширяется ассортимент извлекаемых загрязняющих компонентов, гарантируется снабжение потребителя свежеоочищенной водой, соответствие которой установленным требованиям достигается непосредственно в процессе очистки, без усреднения ее состава и необходимости иметь для этого запас очищенной воды.

СПОСОБ ВОДОПОДГОТОВКИ

Область техники

Изобретение относится к способам водоподготовки, а именно, очистки воды от механических взвесей и загрязняющих растворенных веществ путем ее фильтрации через гранулированные материалы.

Предшествующий уровень техники

Известны способы водоподготовки, включающие очистку воды путем ее фильтрации через природные и техногенные гранулированные материалы, такие, как кварцевый песок, глины, природные и искусственные цеолиты, активированный оксид алюминия, а также другие известные сорбционные и ионообменные органические и неорганические материалы: Encyclopedia of life support systems.-V.III.- Knowledge base for sustainable development/Novitsky E.G., Khamizov R.Kh.//Chapter 8.-Water and waste water treatment.-Oxford, Uk.: EOLSS publ.co., 2002, pp. 305-325 [1]; Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод.- Киев., «Высшая школа», 1986, сс. 193-222 [2].

Основным недостатком этих способов является невозможность осуществления комплексной очистки воды с использованием одного и того же материала. Например, для обеспечения очистки воды от группы наиболее распространенных загрязняющих веществ, таких, как железо, марганец, фтор, бор, цветные и тяжелые

металлы, приходится использовать целый набор гранулированных сорбционных и ионообменных материалов.

Известны способы водоподготовки с использованием специально синтезированных фильтрующих и сорбционных материалов, обеспечивающих групповую очистку воды от таких компонентов, как железо, марганец и тяжелые металлы: патент РФ № 2238788, опубл. 27.10.2004 [3]; патент РФ № 2241535, опубл. 10.12.2004 [4].

Одним из основных компонентов таких материалов являются слаборастворимые вещества, обладающие подщелачивающим буферным действием. При соприкосновении с поверхностью такого твердофазного буфера ускоряется коагуляция гидроксида железа, обладающего, в свою очередь, сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов. Основным недостатком таких способов является относительная дороговизна сорбционных материалов, содержащих специальным образом нанесенный искусственный каталитический слой оксида марганца или других металлов, ускоряющих процесс окисления двухвалентного железа. Другим недостатком является ограниченность ассортимента загрязняющих компонентов, удаляемых из воды. Вместе с тем, известен перспективный для водоподготовки класс природных материалов – серпентинитов, содержащих группу минералов, основным из которых является серпентин, представляющий собой гидроксисиликат магнезия. Указанный минерал в существенной степени сохраняет основные свойства гидроксида магнезия, обладающего подщелачивающим буферным свойством и дополнительной сорбционной активностью к таким компонентам как фтор и бор. В то же время, в отличие от

гидроксида магния, гидроксисиликат обладает прочностью гранул, соизмеримой с прочностью силикатных материалов и кварцевого песка. Помимо серпентина, серпентинит содержит также примеси гидратированных оксидов металлов: алюминия, железа, марганца, которые представляют собой естественные катализаторы. Указанный материал был использован ранее для очистки сточных вод (авторское свидетельство СССР № 947077, опубл. 30.07.1982, [5]).

Известен способ очистки воды открытых водоемов от закисления и от ионов тяжелых металлов, включающий обработку воды добавлением в нее пылевидного серпентинита, предварительно подверженного термоактивации при температуре 650 - 820°С (патент РФ № 2136608, опубл. 10.09.99 [6]).

Основным недостатком этого способа является его дороговизна, связанная с необратимой потерей материала, специально подготовленного энергозатратным методом.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ водоподготовки по российской патентной заявке № 991173207, опубл. 20.06.2001 [7], включающий очистку воды от механических взвесей и растворенных веществ путем ее фильтрации через слой гранулированного серпентинита, который периодически промывают обратным потоком воды с высокой скоростью, обеспечивающей разрыхление верхнего сорбирующего слоя, или предварительно продувают воздухом, а затем промывают водой.

Недостатком данного способа является постепенное снижение сорбционной активности серпентинита из-за необратимого

«зарастания» поверхности гранул сорбента продуктами взаимодействия гидроксисиликата магния с компонентами очищаемой воды. Другим недостатком этого способа является ограниченность ассортимента извлекаемых из воды загрязняющих компонентов в связи с малой сорбционной активностью природного необработанного серпентинита, или серпентинита обработанного только водой и воздухом, к тяжелым металлам, а также соединениям бора и фтора.

Предлагаемым изобретением решается задача получения технического результата, заключающегося в улучшении качества очищенной воды и удешевлении процесса водоподготовки за счет повышения сорбционной активности серпентинитного материала, в расширении ассортимента извлекаемых загрязняющих компонентов, а также в увеличении продолжительности эксплуатации единовременной загрузки гранулированного материала. Получаемый технический результат заключается также в том, что гарантируется снабжение потребителя свежеочищенной водой, соответствие которой установленным требованиям достигается непосредственно в процессе очистки, без усреднения ее состава и необходимости иметь для этого запас очищенной воды.

Раскрытие изобретения

Предлагаемый способ водоподготовки, как и наиболее близкий к нему, известный из заявки [7], включает фильтрацию воды через слой гранулированного серпентинита и периодическую промывку его водным или водно-воздушным методом.

Для получения указанного технического результата, в отличие от способа, известного из заявки [7], используют серпентинит с

размером гранул $0,15 \div 2$ мм и дополнительно проводят периодическую обработку слоя серпентинита щелочным раствором с интервалом не более того, при котором имеет место «проскок» наименее сорбируемого загрязняющего компонента выше его предельно-допустимой концентрации.

Указанный технический результат достигается при использовании растворов любых щелочей, так как при щелочной обработке, как было установлено авторами, серпентинит приобретает свойства неорганического анионообменника с повышенной концентрацией гидроксильных групп на внешней поверхности гранул и развитой внутренней поверхности пор. Это приводит к селективной сорбции ряда анионов, таких как анионы бора и фтора, а также к коагуляции соединений железа и марганца и сорбции катионов цветных и тяжелых металлов. При этом возможность достижения указанного технического результата не зависит от концентрации щелочного раствора. Последняя влияет лишь на показатели эффективности процесса: соотношение объема очищенной воды с объемом щелочи, уровень сорбционной активности и т.п.

При размере гранул серпентинита менее 0,15 мм для прокачки воды через слой требуется давление более 0,6 МПа, что ставит специфические требования к оборудованию. При размерах гранул, превышающих 2 мм, поверхностная емкость серпентинита к загрязняющим компонентам, а также скорость процесса их сорбции уменьшаются настолько, что материал становится практически инертным, т.е. теряет сорбционную активность.

Благодаря указанному выбору верхней границы интервала периодичности обработки слоя серпентинита щелочным раствором

снабжение потребителя очищенной водой может быть обеспечено независимо от наличия условий для ее накопления и усреднения состава.

Кроме того, при таком выборе указанного интервала становятся не критичными такие параметры процесса, как продолжительность обработки щелочным раствором и объем этого раствора, поскольку требования к качеству очистки выполняются в любом случае.

Для того, чтобы обеспечить возможность осуществления дальнейших фильтроциклов очистки воды с повторяющимся ее качеством, продолжительность обработки щелочным раствором и объем указанного раствора могут быть определены, например, из условия, что должно быть десорбировано не менее 90% наиболее сорбируемого загрязняющего компонента, извлеченного из очищаемой воды в ходе предыдущего цикла ее фильтрации.

Наиболее целесообразно использовать в качестве щелочного раствора растворы гидроксидов натрия, калия, аммония, кальция, а также карбонаты натрия и калия, или их смеси в различных комбинациях с щелочностью не менее 0,01 г-экв/л. При меньших концентрациях и продолжительном использовании одной и той же единовременной загрузки гранулированного материала объем очищенной воды становится соизмеримым с объемом раствора щелочи для обработки. Верхняя граница концентрации не критична и может быть близка к растворимости. Однако ясно, что нецелесообразно выбирать концентрацию, выше которой не наблюдается дальнейшего увеличения сорбционной активности.

Обработку щелочным раствором можно проводить его фильтрацией через слой гранулированного материала как в направлении по ходу потока фильтрации при очистке воды, так и в противоположном направлении.

Преимуществом фильтрации в прямом направлении является возможность ее проведения под небольшим давлением. Преимуществом фильтрации в обратном направлении является возможность сокращения расхода щелочного раствора, что связано с более глубокой очисткой нижней части слоя серпентинита (определяющей "проскок" загрязняющих компонентов).

Предлагаемый способ может осуществляться, например, таким образом, что в начале каждого фильтроцикла первую порцию полученной воды, соответствующую 3÷5 объемам слоя гранулированного материала, отделяют от дальнейших порций очищенной воды и используют для приготовления щелочного раствора для обработки серпентинита в следующем цикле. В этом случае достигаются сокращение расхода щелочи и полнота вытеснения щелочного раствора из слоя гранулированного серпентинита, с учетом его свойств, с целью недопущения попадания этого раствора в очищенную воду.

Фильтрацию воды в предлагаемом способе предпочтительно проводить через два или более последовательно расположенных слоев гранулированного серпентинита. При этом длительность фильтроцикла можно определять по "проскоку" наименее сорбируемого загрязняющего компонента через последний по ходу потока слой, после чего проводить обработку щелочным раствором слоя,

который был первым по ходу потока. При такой реализации предлагаемого способа повышается степень отработанности серпентинита по загрязняющим компонентам, что, в конечном итоге, приводит к сокращению расхода щелочного раствора.

Кроме того, в этом случае одновременно с фильтрацией воды через несколько последовательно расположенных слоев можно проводить обработку щелочным раствором еще одного слоя, не участвующего в данный момент в фильтрации, и по окончании обработки использовать этот слой для замены последнего по ходу потока фильтрующего слоя, которым заменять первый фильтрующий слой, направляемый на обработку щелочным раствором. При такой реализации предлагаемого способа обеспечивается возможность непрерывного процесса очистки воды.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется чертежами.

Краткое описание фигур чертежей

На Фиг. 1 представлена выходная кривая сорбции железа из природной воды с повышенной концентрацией двухвалентного железа на гранулированном серпентините, обработанном раствором щелочи, в сравнении с выходной кривой на необработанном материале.

На Фиг. 2 и Фиг. 3 представлены выходные кривые сорбции фтора, специально добавленного в водопроводную воду, на обработанном щелочью серпентините и кривые десорбции фтора из сорбента раствором щелочи в двух последовательных циклах сорбции-регенерации.

На Фиг. 4 и Фиг. 5 представлены выходные кривые сорбции бора из опресненной морской воды на обработанном серпентините и кривые десорбции бора из сорбента раствором щелочи в двух последовательных циклах сорбции-регенерации.

На Фиг. 6 представлена схема установки, использованной для опытно-промышленных испытаний технологии водоподготовки на основе предлагаемого способа.

Варианты осуществления изобретения

В описываемых ниже примерах приведены результаты экспериментальных исследований, в которых имитировались условия осуществления предлагаемого способа. В таблицах 1 и 2 представлены результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний по подготовке питьевой воды с использованием природной артезианской воды.

Пример 1.

Использовались четыре одинаковых ионообменных лабораторных колонки с внутренним диаметром 0,8 см³ и высотой 20 см, в которые загружали по 5 мл следующих гранулированных материалов:

в колонку №1 - серпентинит Беденского месторождения с размером гранул 2÷3 мм;

в колонку №2 - такой же серпентинит с размерами гранул 0,5÷2 мм;

в колонку №3 - такой же серпентинит с размерами гранул 0,5÷2 мм, предварительно обработанный щелочным раствором;

в колонку №4 - кварцевый песок с размером гранул $0,8 \div 1,2$ мм.

Для обработки щелочным раствором через колонку №3 со скоростью 15 мл/ч пропускали 60 мл 0,1 % раствора NaOH со щелочностью 0,025 г-экв/л. Один и тот же испытуемый раствор подавали в колонки из напорных емкостей, снабженных гидравлическим устройством для поддержания постоянной скорости.

Для приготовления испытуемого модельного раствора использовали воду Московского водопровода с добавлением заданного количества железа в виде рассчитанного количества раствора 0,1 н соли Мора (Fe^{+II}) до концентрации 1,45 мг/л по железу. Для стабилизации исходного раствора в него добавляли органический комплексообразователь – аскорбиновую кислоту - до концентрации 10 мг/л. Исследуемый раствор пропускали через каждую из колонок со скоростью 50 мл/ч (10 колоночных объемов в час). Растворы, выходящие из колонок, отбирали в виде фракций по 25 мл, которые анализировали на содержание железа.

Из данных Фиг. 1 видно, что в исследуемых условиях на образцах из колонок №1 и №4 (крупнозернистый серпентинит и кварц) проскок целевого компонента наблюдается, как видно из выходных кривых 1 и 4 уже в первых пробах фильтрата. При пропускании порядка 100 мл исследуемого раствора (примерно 20 колоночных объемов) его содержание становится практически одинаковым с исходным. Емкость по железу для них составляет около 0,65 и 3,2 мг/г, соответственно.

Для образца из колонки №2 (выходная кривая 2) наблюдается сорбция железа из 200 колоночных объемов (1000 мл). При этом накопление железа в слое исследуемого сорбента составляет приблизительно 108 мг/г.

Для образца из колонки №3, обработанного щелочью (выходная кривая 3), наблюдается наибольшая степень очистки от железа. Исходная концентрация железа, соответствующая линии 5, не достигается в фильтрате за время эксперимента. При этом накопление железа в слое исследуемого сорбента составляет приблизительно 245 мг/г.

Пример 2.

В экспериментах по очистке воды от фтора использовали ионообменную колонку с внутренним диаметром 0,8 см и высотой 20 см, в которую загружали 5 мл серпентинита с крупностью гранул $0,5 \div 1,2$ мм.

Последовательно осуществляли перечисленные ниже операции.

А. Через колонку пропускали 60 мл 1% раствора NaOH (0,25 г-экв/л по щелочности) со скоростью 15 мл/ч (3 колоночных объема в час).

Б. Далее через колонку пропускали испытуемый раствор из напорной емкости, снабженной гидравлическим устройством для поддержания постоянной скорости. Для приготовления испытуемого модельного раствора использовали воду Московского водопровода с добавлением заданного количества фтора в виде рассчитан-

ного количества фторида натрия до концентрации 3,65 мг/л по фтору. Пропускание через колонку проводили со скоростью 50 мл/ч (10 колоночных объемов в час). Раствор, выходящий из колонки, отбирали в виде фракций по 25 мл, которые анализировали на содержание фторида методом ионной хроматографии.

В. Повторяли все операции по п. А.

Г. Повторяли все операции по п. Б.

Д. Повторяли все операции по п. А.

На Фиг. 2 представлена выходная кривая 6 сорбции для первого цикла, которая остается ниже линии 8 исходной концентрации. Сорбция фторида продолжается при пропускании более 800 мл исходного раствора, т.е. до 160 колоночных объемов. Представленная на Фиг. 2 кривая 7 сорбции фторида во втором цикле практически полностью идентична соответствующей кривой 6 для первого цикла.

Всего сорбировано в первом цикле: 0,731 мг фтора (0,146 мг/г сорбента). Сорбировано во втором цикле 0,688 мг фтора (0,14 мг/г сорбента). На Фиг. 3 представлены выходные кривые 9 и 10 десорбции фторида (регенерации сорбента), соответственно, после первого и второго циклов очистки воды, проведенных, как описано выше. Кривые практически идентичны. Десорбировано в первом цикле регенерации: 0,686 мг фтора (0,14 мг/г сорбента). Десорбировано во втором цикле регенерации: 0,689 мг фтора (0,14 мг/г сорбента).

Приведенный пример иллюстрирует возможность селективной сорбции фторидов на серпентините для очистки воды от фтора и сохранение материалом, обработанным щелочным раствором, сорбционных свойств по отношению к фторидам.

Пример 3.

В экспериментах по очистке воды от бора использовали модельный раствор опресненной морской воды следующего состава: NaCl – 0,73 г/л; MgSO₄ – 0,20 г/л, В – 1,5 мг/л (Na₂B₄O₇ · 10H₂O – 13,8 мг/л). Использовали ионообменную колонку с внутренним диаметром 0,8 см и высотой 20 см, в которую загружали 5 мл серпентинита с крупностью гранул 0,5÷1,2 мм.

Последовательно осуществляли перечисленные ниже операции.

А. Через колонку пропускали 50 мл 1% раствора NaOH (0,25 г-экв/л по щелочности) со скоростью 15 мл/ч (3 колоночных объема в час).

Б. Далее через колонку пропускали испытуемый раствор из напорной емкости, снабженной гидравлическим устройством для поддержания постоянной скорости. Пропускание через колонку проводили со скоростью 25 мл/ч (5 колоночных объемов в час). Раствор, выходящий из колонки, отбирали в виде фракций по 25 мл, которые анализировали на содержание бора по методике, основанной на комплексообразовании борной кислоты с маннитом, описанной в монографии: Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора.- М.: Наука, 1961, с. 48 [8]. Для фиксирования

точки эквивалентности в качестве индикатора использовали фенол-фталейн.

В. Повторяли все операции по п. А.

Г. Повторяли все операции по п. Б.

Д. Повторяли все операции по п. А.

На Фиг 4 представлена выходная кривая 11 сорбции для первого цикла, которая остается ниже линии 13 исходной концентрации.

Сорбция бора продолжается при пропускании более 750 мл исходного раствора, т.е. до 150 колоночных объемов. Представленная на Фиг. 4 выходная кривая 12 сорбции фторида во втором цикле практически идентична соответствующей кривой 6 для первого цикла.

Всего сорбировано в первом цикле: 0,62 мг бора (0,125 мг/г сорбента). Сорбировано во втором цикле 0,69 мг бора (0,14 мг/г сорбента).

На Фиг. 5 представлены выходные кривые 14 и 15 десорбции бора (регенерации сорбента), соответственно, после первого и второго циклов очистки модельного раствора. Кривые практически идентичны.

Десорбировано в первом цикле регенерации: 0,61 мг бора (0,12 мг/г сорбента). Десорбировано во втором цикле регенерации: 0,64 мг бора (0,13 мг/г сорбента).

Данный пример иллюстрирует возможность селективной сорбции бора на серпентините и сохранение материалом, обрабо-

танным щелочным раствором, сорбционных свойств по отношению к бору.

Пример 4.

В качестве исходного обрабатываемого раствора использовали артезианскую воду состава, представленного в столбце 4 Таблицы 1. Использовали ионообменную колонку с внутренним диаметром 0,8 см и высотой 20 см, в которую загружали серпентинитом объемом 5 мл с крупностью гранул $0,5 \div 1,2$ мм.

Через колонку пропускали 80 мл 0,5% раствора NaOH (0,13 г-экв/л по щелочности) со скоростью 15 мл/ч (3 колоночных объема в час). Далее через колонку пропускали 850 мл испытуемого раствора со скоростью 50 мл/ч (10 колоночных объемов в час). Раствор, выходящий из колонки, отбирали в виде одной общей фракции и анализировали на содержание железа, фтора, бора и цветных металлов с использованием перечисленных выше методик, а также метода атомно-абсорбционной спектроскопии.

Полученные результаты, представленные в столбце 5 Таблицы 1, демонстрируют, что по всем компонентам достигается качество воды, соответствующее гигиеническим нормативам для питьевой воды (столбец 3 Таблицы 1).

Пример 5.

Проводили все операции аналогично Примеру 4, с той разницей, что в качестве щелочного раствора использовали 1% раствор кальцинированной соды – Na_2CO_3 (0,2 г-экв/л по щелочности).

Полученные результаты, представленные в столбце 6 Таблицы 1, демонстрируют, что по всем компонентам достигается качество воды, соответствующее гигиеническим нормативам для питьевой воды.

Пример 6.

Проводили все операции аналогично Примеру 4, с той разницей, что в качестве щелочного раствора использовали 250 мл 0,09 % раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,025 г-экв/л по щелочности), который пропускали через колонку со скоростью 25 мл/ч (5 колоночных объемов в час).

Полученные результаты, представленные в столбце 7 Таблицы 1, демонстрируют, что по всем компонентам достигается качество воды, соответствующее нормативам для питьевой воды.

Таблица 1

Результаты лабораторных опытов по очистке воды

Показатели	Единицы измерения	Требования (СанПин 2.1.1074-01)	Исходная вода	Вода очищенная (Пример 4)	Вода очищенная (Пример 5)	Вода очищенная (Пример 6)
1	2	3	4	5	6	7
Мутность	мг/л (по каолину)	≤ 2.0	3.17	0.33	0.53	0.89
Железо	мг/л	≤ 0.3	0.49	0.12	0.14	0.12
Марганец	мг/л	≤ 0.1	0.23	0.03	0.06	0.04
Фтор	мг/л	≤ 1.2	1.66	0.45	0.67	0.39
Бор	мг/л	≤ 0.5	0.68	0.11	0.18	0.14
Цинк	мг/л	≤ 3.0	0.86	0.09	0.23	0.15
Медь	мг/л	≤ 1.0	0.65	0.06	0.13	0.09
Свинец	мг/л	≤ 0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01

Пример 7

Были проведены опытно-промышленные испытания по водоподготовке, включающей комплексную очистку артезианской воды с использованием установки, показанной на Фиг. 6.

На этой фигуре:

- 16 – исходная емкость для щелочного раствора;
- 17 – насос для подачи щелочного раствора;
- 18, 19 - сорбционные фильтры с загрузкой по 1 м³ гранулированного серпентинита с размером гранул 0,8 - 1,2 мм;
- 20 – промежуточная емкость для исходной воды;
- 21 - насос для подачи исходной воды на сорбционные фильтры;
- 22 - емкость-сборник для очищенной воды;
- 23 - насос для взрыхления фильтров и для раздачи очищенной воды;
- 24, 25 – пробоотборники;
- 26 - канализационный сток;
- 27 - распылительная насадка;
- 28- линия подачи очищенной воды к потребителю;
- 29-56 - клапаны (краны);
- 57- склад (емкость) мокрого хранения щелочи, смонтированный по стандартной схеме, включая насос подачи концентрированного раствора щелочи.

Очистке подвергали исходную артезианскую воду состава, представленного в столбце 4 Таблицы 2.

Процесс опытно-промышленных испытаний с использованием установки, показанной на Фиг. 6, включал проведение последовательности перечисленных ниже операций.

А. Щелочной раствор, представляющий собой 1% раствор NaOH, забираемый из емкости 16 с помощью насоса 17, пропускают через сорбционный фильтр 18 со скоростью $4 \text{ м}^3/\text{ч}$ в течение 2,5 часов. Полученный на выходе из фильтра раствор направляют в канализационный сток 26 и далее – на очистные сооружения. При проведении указанных операций открыты клапаны 29-32. Остальные клапаны закрыты.

Б. Исходную воду подают в промежуточную емкость 20 через распылительную насадку 27 для обеспечения необходимого содержания в ней воздуха. Воду забирают из емкости с помощью насоса 21 и пропускают через фильтр 18 с расходом $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. Выходящий из фильтра 18 раствор в течение 30 минут подают в емкость 16 для приготовления щелочного раствора (всего подают 5 м^3) для следующего цикла регенерации. Необходимый режим пропускания на этой стадии обеспечивают открытием показанных на Фиг. 6 клапанов 33-38 при прочих закрытых клапанах. Затем выходящий раствор направляют в сорбционный фильтр 19 и продолжают процесс в режиме последовательного пропускания через фильтры 18 и 19, производя соответствующие переключения с помощью клапанов 38, который закрывают, и 39, 41, 42, которые открывают. Очищенную

воду направляют в емкость-сборник 22, откуда насосом 23 подают ее потребителю через линию 28 при открытых клапанах 43 и 55.

В ходе процесса водоподготовки очищенную воду периодически, один раз в 2 часа, анализируют по содержанию в ней фтора, как наименее сорбируемого компонента. Для проведения анализов пробы очищенной воды отбирают через пробоотборник 25. Процесс очистки прекращают при достижении концентрации фтора в выходящем растворе выше 1,2 мг/л. Всего очищают 145 м³ исходной воды.

Усредненный состав очищенной воды, рассчитанный на основании анализов всех проб, представлен в Таблице 2 в столбце 5.

В. С помощью насоса 23 очищенную воду подают на фильтр 18 в направлении потока снизу-вверх со скоростью 30 м³/ч в течение 5 минут. Указанная операция обеспечивает взрыхление загрузки сорбционного материала и удаление практически всего количества удаленного из воды железа в виде светлой суспензии его гидроксида. Указанную суспензию направляют в канализацию 26 и далее – на очистные сооружения. Для проведения перечисленных операций предварительно открывают клапаны 43-46 и закрывают все остальные. После проведения указанной операции взрыхления завершается 1 цикл переработки воды.

Г. В емкость 16 подают дополнительно 5 м³ водопроводной воды через клапан 47 и раствор в указанной емкости доукрепляют до получения 1% раствора щелочи. Для этого со склада (емкости) мокрого хранения щелочи 57 через клапан 48 подают 25% раствор гидроксида натрия

Д. Щелочной раствор, забираемый из емкости 16 с помощью насоса 17, пропускают через сорбционный фильтр 19 со скоростью $4 \text{ м}^3/\text{ч}$. Продолжительность пропускания щелочного раствора определяют по содержанию в регенерате, отбираемом из проботборника 24, марганца, как наиболее сорбируемого компонента. Процесс ведут до достижения концентрации марганца в выходящем растворе менее $0,1 \text{ мг/л}$. Это соответствует десорбции не менее, чем 90% от количества указанного элемента, поглощенного из воды в ходе ее очистки в соответствии с пунктом Б. Всего пропускают через фильтр $9,2 \text{ м}^3$ щелочного раствора. Полученный на выходе из фильтра 19 раствор направляют в канализацию 26 и далее – на очистные сооружения. Для проведения перечисленных операций предварительно открывают клапаны 29, 30, 49, 50, а остальные закрывают.

Е. Исходную воду подают в промежуточную емкость 20 через распылительную насадку 27 и забирают из емкости с помощью насоса 21 и пропускают через фильтр 19 с расходом $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. Выходящий из фильтра 19 раствор в течение 30 мин подают в емкость 16 для приготовления щелочного раствора (всего подают 5 м^3) для следующего цикла регенерации. При этом открыты клапаны 34, 35, 51, 39, 41, 52, а остальные - закрыты. Затем закрывают клапаны 41 и 52, открывают клапаны 53, 54 и 42 и продолжают процесс в режиме последовательного пропускания воды через фильтры в направлении от позиции 19 к позиции 18. Очищенную воду направляют в емкость-сборник 22, откуда насосом 23 подают ее потребителю по линии 28 через открытые клапаны 43 и 55. В ходе процесса водоподготовки очищенную воду периодически, один раз в 2 часа, ана-

лизируют по содержанию в ней фтора, как наименее сорбируемого компонента. Для проведения анализов, пробы очищенной воды отбирают через пробоотборник 24. Процесс очистки прекращают при достижении концентрации фтора в выходящем растворе выше 1,2 мг/л. Всего очищают 160 м³ исходной воды.

Ж. С помощью насоса 23 очищенную воду подают на фильтр 19 в направлении потока снизу-вверх со скоростью 30 м³/ч в течение 5 минут. Полученную суспензию направляют в канализацию 26 и далее – на очистные сооружения. Для проведения перечисленных операций предварительно открывают клапаны 43, 44, 56, 40 и закрывают все остальные. После проведения указанной операции взрыхления завершается 2-й цикл переработки воды.

З. Повторяют все операции по п. Г, с той разницей, что в емкость 16 дополнительно подают 4,2 м³ водопроводной воды.

И. Повторяют все операции по п. Д, с той разницей, что пропускание щелочного раствора ведут через фильтр 18.

К. Повторяют все операции по п. Е, с той разницей, что пропускание щелочного раствора ведут сначала через фильтр 18, а затем последовательно через фильтры 18 и 19.

Усредненный состав очищенной воды, рассчитанный на основании анализов всех проб, и соответствующий 3-му циклу очистки на одной и той же загрузке гранулированного серпентинита, представлен в столбце 6 Таблицы 2.

Л. Повторяют 8 раз все операции в соответствии с п.п. В-К. В итоге получают очищенную воду, соответствующую 12-му циклу очистки на одной и той же загрузке гранулированного серпентинита. Усредненный состав очищенной воды представлен в столбце 7 Таблицы 2. Полученные результаты, представленные в Таблице 2, демонстрируют, что по всем компонентам достигается качество воды, соответствующее гигиеническим нормативам для питьевой воды (столбец 3 Таблицы 2).

Таблица 2

Результаты опытно-промышленных испытаний
по очистке артезианской воды

Показатели	Единицы измерения	Требования (СанПин 2.1.1074-01)	Исходная вода	Вода, очищенная во 2-м цикле	Вода, очищенная в 3-м цикле	Вода, очищенная в 12-м цикле
1	2	3	4	5	6	7
Мутность	мг/л (по каолину)	≤ 2.0	0.79	0.25	0.21	0.14
Железо	мг/л	≤ 0.3	0.59	0.12	0.11	0.12
Марганец	мг/л	≤ 0.1	0.13	0.02	< 0.01	< 0.01
Фтор	мг/л	≤ 1.2	3.07	1.12	0.98	0.95
Бор	мг/л	≤ 0.5	0.56	0.10	< 0.05	< 0.05
Цинк	мг/л	≤ 3.0	0.73	0.09	0.13	0.11
Медь	мг/л	≤ 1.0	0.44	0.06	0.05	0.06
Свинец	мг/л	≤ 0.03	0.015	< 0.01	< 0.01	< 0.01

Промышленная применимость

Приведенные данные свидетельствуют о том, что предлагаемый способ может быть использован в системе питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения, в том числе, для производства питьевой воды высшей категории, соответствующей российским и международным стандартам.

Источники информации

1. Encyclopedia of life support systems.-V.III.- Knowledge base for sustainable development/Novitsky E.G., Khamizov R.Kh.//Chapter 8.-Water and waste water treatment.-Oxford, Uk.: EOLSS publ.co., 2002, pp. 305-325
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод.- Киев., «Высшая школа», 1986, сс. 193-222.
3. Патент РФ № 2238788, опубл. 27.10.2004.
4. Патент РФ № 2241535, опубл. 10.12.2004.
5. Авторское свидетельство СССР № 947077, опубл. 30.07.1982.
6. Патент РФ № 2136608, опубл. 10.09.99.
7. Российская заявка на выдачу патента на изобретение № 99117320, опубл. 20.06.2001.
8. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора.- М.: Наука, 1961, с. 48.

Формула изобретения

1. Способ водоподготовки, включающий фильтрацию воды через слой гранулированного серпентинита с периодической промывкой его водным или водно-воздушным методом, отличающийся тем, что используют серпентинит с размером гранул $0,15 \div 2$ мм и дополнительно проводят периодическую обработку слоя серпентинита щелочным раствором с интервалом не более того, при котором имеет место «проскок» наименее сорбируемого загрязняющего компонента выше его предельно-допустимой концентрации.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве щелочного раствора используют раствор гидроксида натрия, калия, аммония или кальция, либо раствор карбоната натрия или калия, либо их смеси в различных комбинациях с щелочностью не менее 0,01 г-экв/л.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что обработку щелочным раствором проводят его фильтрацией через слой гранулированного серпентинита в направлении по ходу потока фильтрации при очистке воды или в противоположном направлении.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что длительность обработки щелочным раствором или объем щелочного раствора определяют из условия, что десорбировано не менее 90% наиболее сорбируемого загрязняющего компонента, извлеченного из очищаемой воды в ходе предыдущего цикла ее фильтрации.

5. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что длительность обработки щелочным раствором или объем щелочного раствора определяют из условия, что десорбировано не менее 90% наиболее сорбируемого загрязняющего компонента, извлеченного из очищаемой воды в ходе предыдущего цикла ее фильтрации.

6. Способ по любому из п.п. 1, 2, 4, отличающийся тем, что в начале каждого фильтроцикла первую порцию полученной воды, соответствующую 3÷5 объемам слоя гранулированного серпентинита, отделяют от дальнейших порций очищенной воды и используют для приготовления щелочного раствора для обработки серпентинита в следующем цикле.

7. Способ по п. 3, отличающийся тем, что в начале каждого фильтроцикла первую порцию полученной воды, соответствующую 3÷5 объемам слоя гранулированного серпентинита, отделяют от дальнейших порций очищенной воды и используют для приготовления щелочного раствора для обработки серпентинита в следующем цикле.

8. Способ по п. 5, отличающийся тем, что в начале каждого фильтроцикла первую порцию полученной воды, соответствующую 3÷5 объемам слоя гранулированного серпентинита, отделяют от дальнейших порций очищенной воды и используют для приготовления щелочного раствора для обработки серпентинита в следующем цикле.

9. Способ по любому из п.п. 1, 2, 4, 7, 8, отличающийся тем, что фильтрацию воды проводят через два или большее число по-

следовательно расположенных слоев гранулированного серпентинита, при этом длительность фильтроцикла определяют по «проскоку» наименее сорбируемого загрязняющего компонента через последний по ходу потока слой, после чего обрабатывают щелочным раствором слой, который был первым по ходу потока.

10. Способ по п. 3, отличающийся тем, что фильтрацию воды проводят через два или большее число последовательно расположенных слоев гранулированного серпентинита, при этом длительность фильтроцикла определяют по «проскоку» наименее сорбируемого загрязняющего компонента через последний по ходу потока слой, после чего обрабатывают щелочным раствором слой, который был первым по ходу потока.

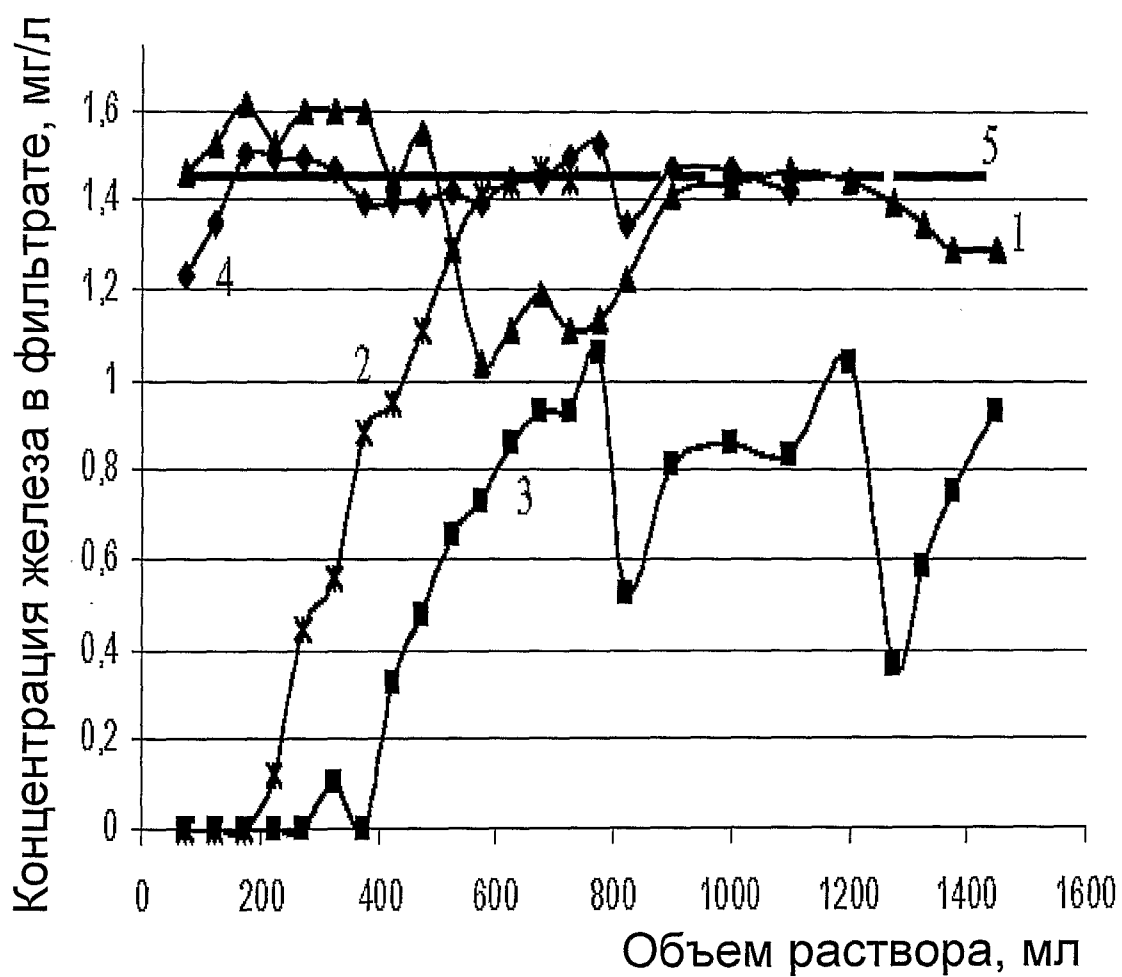
11. Способ по п. 5, отличающийся тем, что фильтрацию воды проводят через два или большее число последовательно расположенных слоев гранулированного серпентинита, при этом длительность фильтроцикла определяют по «проскоку» наименее сорбируемого загрязняющего компонента через последний по ходу потока слой, после чего обрабатывают щелочным раствором слой, который был первым по ходу потока.

12. Способ по п. 6, отличающийся тем, что фильтрацию воды проводят через два или большее число последовательно расположенных слоев гранулированного серпентинита, при этом длительность фильтроцикла определяют по «проскоку» наименее сорбируемого загрязняющего компонента через последний по ходу потока слой, после чего обрабатывают щелочным раствором слой, который был первым по ходу потока.

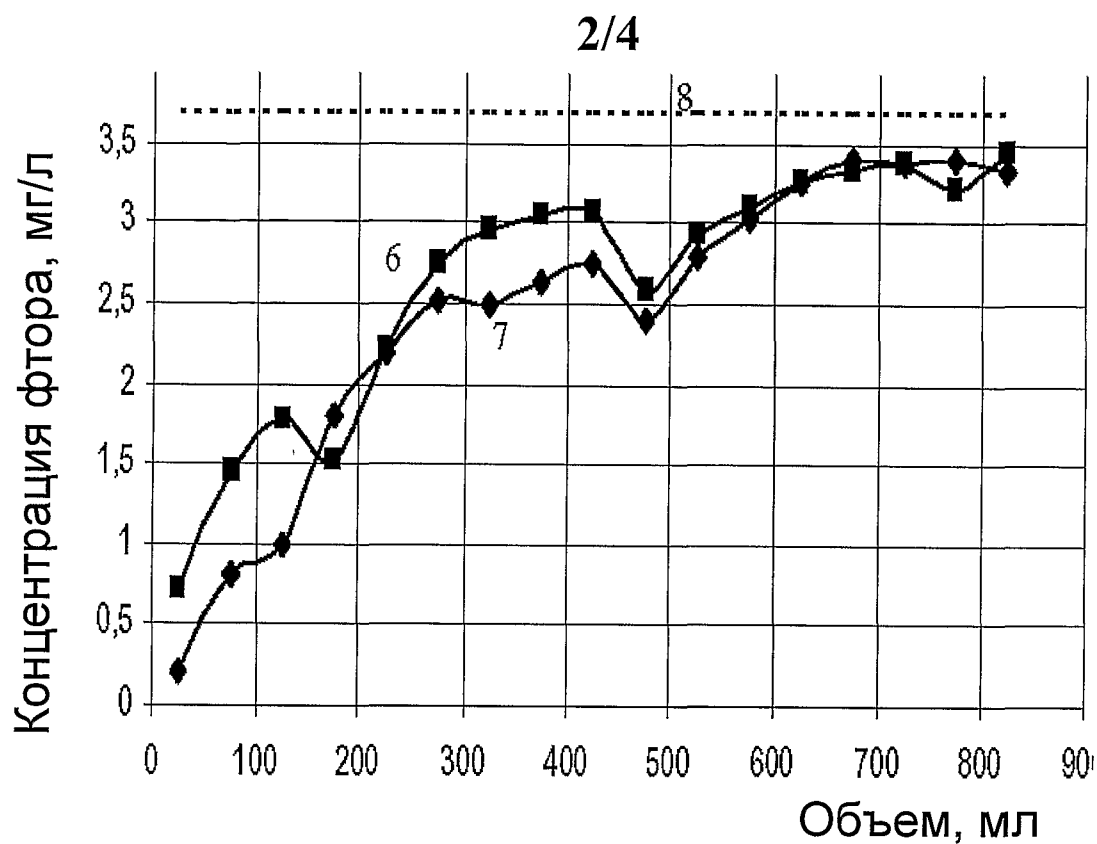
13. Способ по п. 9, отличающийся тем, что одновременно с фильтрацией воды через несколько указанных слоев осуществляют обработку щелочным раствором еще одного слоя, этот обработанный щелочным раствором слой используют в следующем цикле фильтрации в качестве последнего по ходу потока слоя, а этим слоем заменяют первый слой, который направляют на обработку щелочным раствором.

14. Способ по любому из п.п. 10, 11, 12, отличающийся тем, что одновременно с фильтрацией воды через несколько указанных слоев осуществляют обработку щелочным раствором еще одного слоя, этот обработанный щелочным раствором слой используют в следующем цикле фильтрации в качестве последнего по ходу потока слоя, а этим слоем заменяют первый слой, который направляют на обработку щелочным раствором.

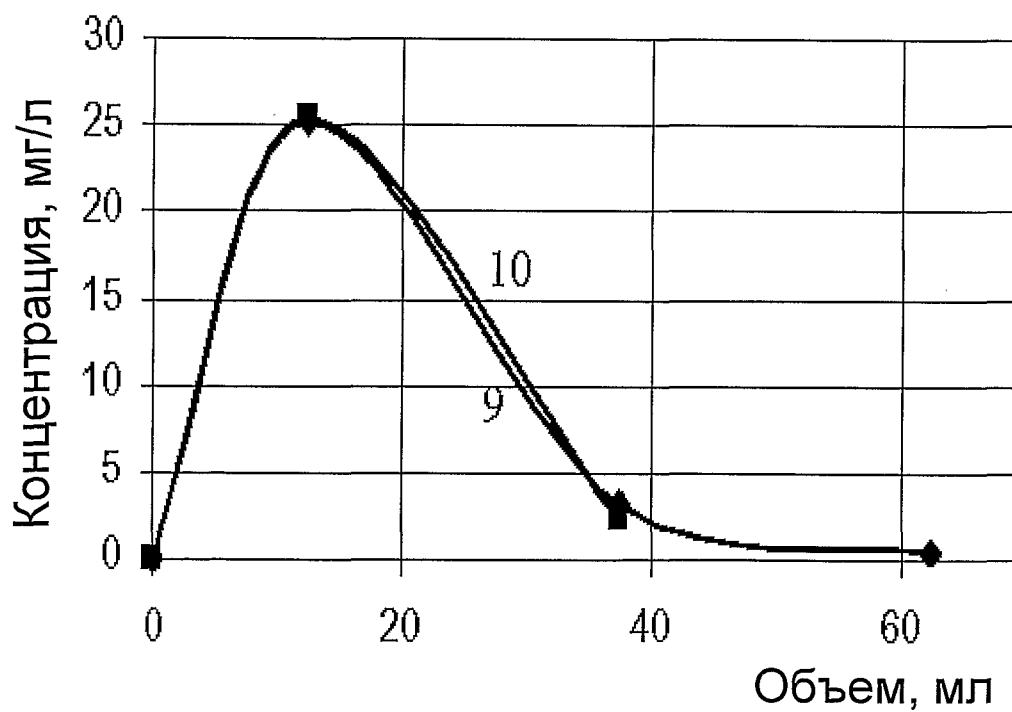
1/4



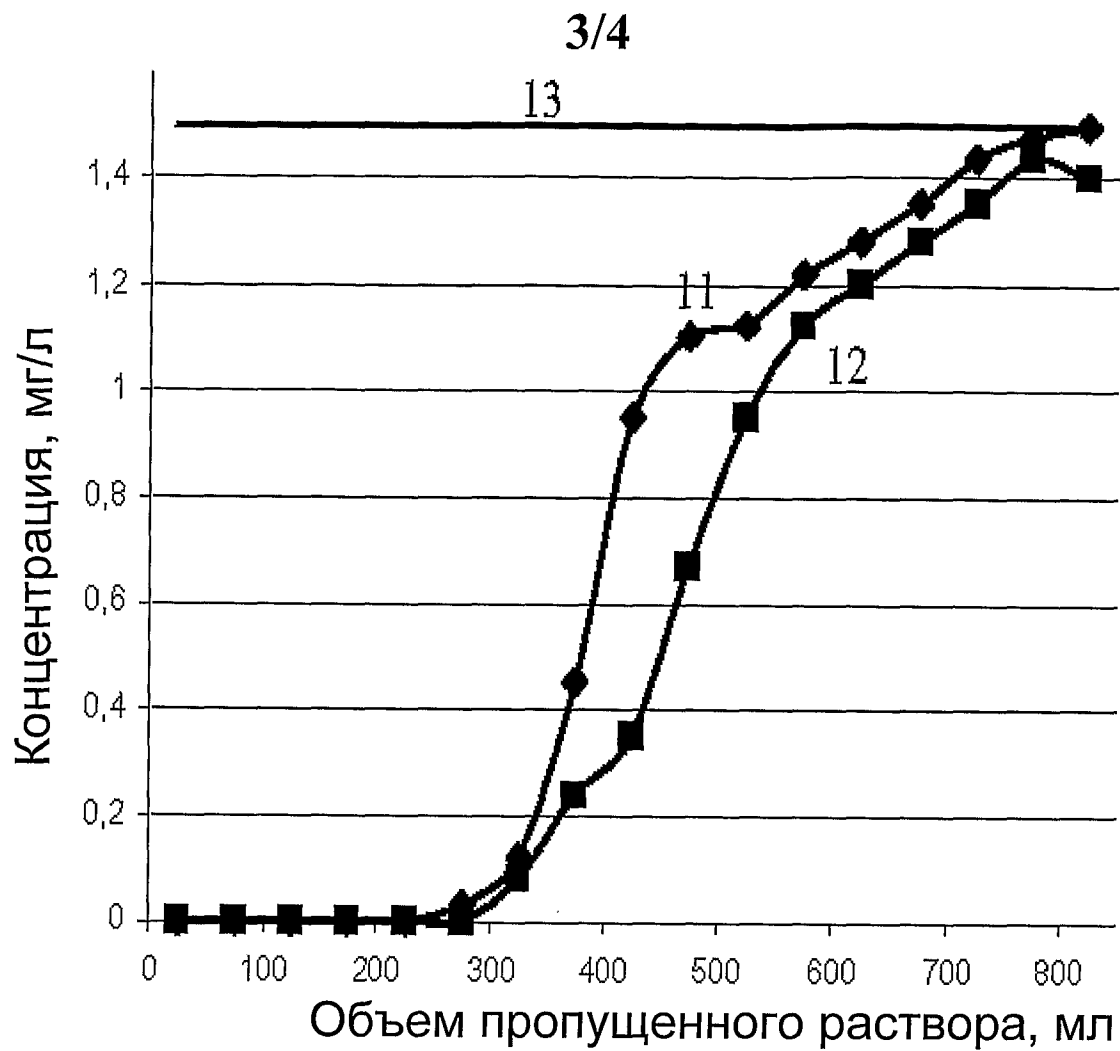
Фиг. 1



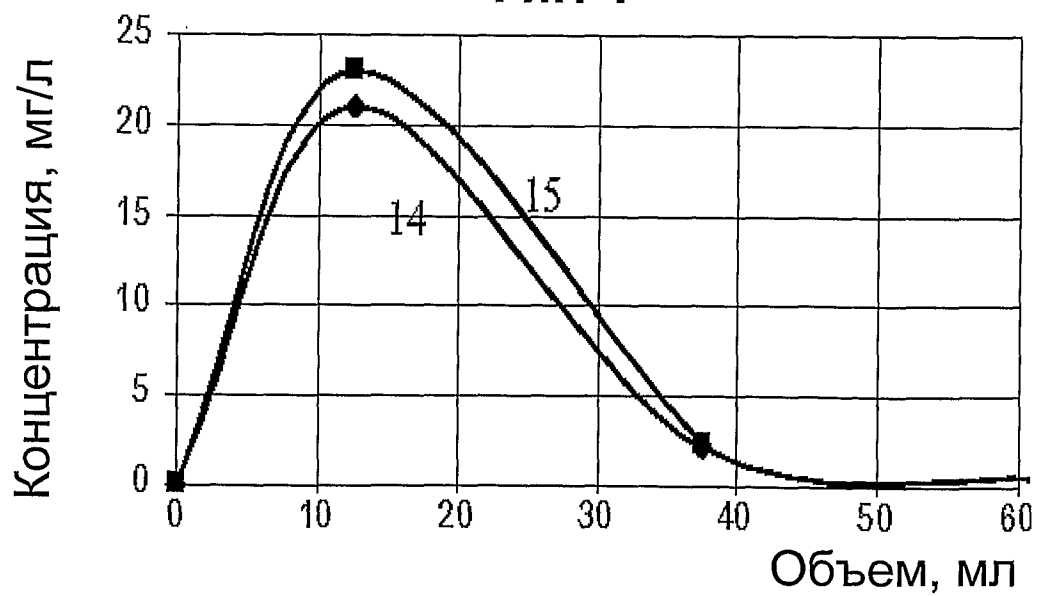
Фиг. 2



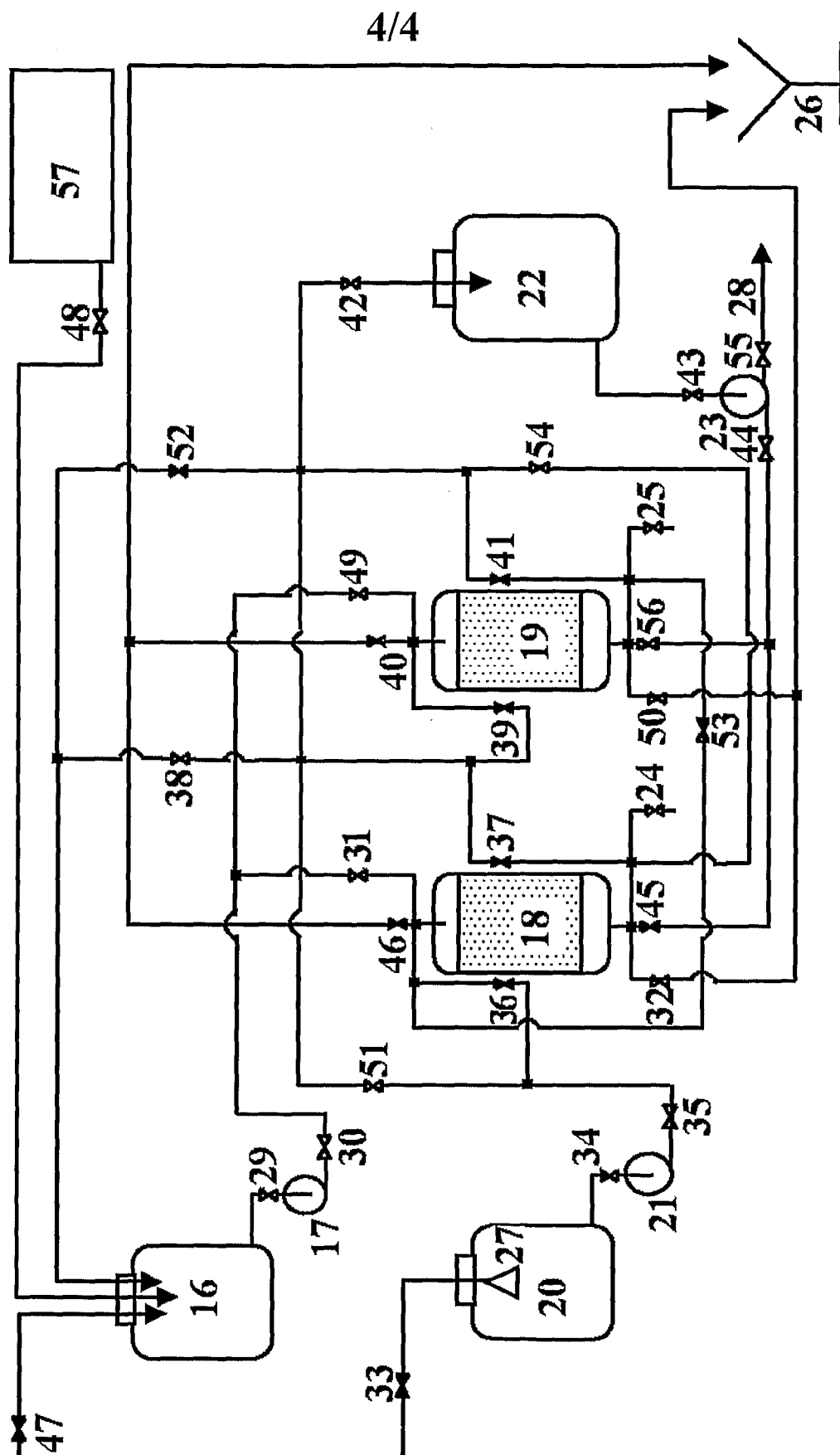
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU2007/0000117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		C02F 1/28 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01) B01J 20/34 (2006.01) C02F 103/04 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C02F 1/28, 1/58-1/66, B01J 20/00-20/10, 20/34, B01D 39/00-39/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) RUPAT OLD, RUPAT, USPTO, PAJ, Esp@cenet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	RU 991 17320 A (OOO KOMPANYA MARYA "TREID") 20.06.2001, the abstract	1-14
Y	N. I. NIKOLADZE et al., Podgotovka vody dlya pityevogo i promyshlennogo vodosnabzheniya, M., "Vyschaya shkola", 1984, pages 160-165	1-14
Y	M. G. ZHURBA et al. Vodosnabzhenie, Proektirovanie sistem i sooruzheny, volume 2, M., Izdatelstvo Assotsiatsii stroitelnykh vuzov, 2004, pages 269-270	1-14
Y	A. M. KOGANOVSKY et al. Ochistka i ispolzovanie stochnykh vod v promyshlennom vodosnabzhenii, M., Khimiya, 1983, pages 224-225	6-8, 12
Y	RU 2076846 CI (TOVARISCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTJU "RUBEZH") 10.04.1997, the claims	6-8, 12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 December 2007 (28.12.2007)		Date of mailing of the international search report 26 July 2007 (26.07.2007)
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU2007/000117

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S. V. YAKOVLEV et al. Vodootvedenie i ochistka stochnykh vod, M., Izdatelstvo Assotsiatsii stroitelnykh vuzov, 2002, page 379	9-14
A	RU 2136608 C1 (INSTITUT KHIMII I TEKHNologii REDKIKH ELEMENTOV I MINERALNOGO SYRIYA IM. I. V. TANANAEVA KOLSKOGO NAUCHNOGO TSENTRA RAN) 10.09.1999	1-14
A	RU 2047558 C1 (MILOSHENKO T. P. et al) 10.11.1995	1-14
A	JP 54040291 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 29.03.1979 (abstract) [on-line] [retrieved 26.06.2007] It is revealed from Esp@cenet data base	1-14
A	FI 923954 A (KEMIRA OY) 04.03.1994 (abstract) [on-line] [retrieved 26.06.2007] It is revealed from Esp@ce data base	1-14

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2007/000117

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		C02F 1/28 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01) B01J 20/34 (2006.01) C02F 103/04 (2006.01)	
Согласно Международной патентной классификации МПК			
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:			
Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК: C02F 1/28, 1/58-1/66, B01J 20/00-20/10, 20/34, B01D 39/00-39/06			
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:			
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины): RUPAT OLD, RUPAT, USPTO, PAJ, Esp@cenet			
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:			
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	
Y	RU 99117320 A (ООО КОМПАНИЯ "МАРИЯ-ТРЭЙД") 20.06.2001, реферат	1-14	
Y	Г. И. НИКОЛАДЗЕ и др., Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения, М., "Высшая школа", 1984, с. 160-165	1-14	
Y	М. Г. ЖУРБА и др. Водоснабжение, Проектирование систем и сооружений, т. 2, М., Издательство Ассоциации строительных вузов, 2004, с. 269-270	1-14	
Y	А. М. КОГАНОВСКИЙ и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении, М., Химия, 1983, с. 224-225	6-8, 12	
Y	RU 2076846 C1 (ТОВАРИЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "РУБЕЖ") 10.04.1997, формула	6-8, 12	
☒ последующие документы указаны в продолжении графы С.		☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении	
* Особые категории ссылочных документов:		Т более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение	
А документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным		Х документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности	
Е более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее		У документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста	
L документ, подвергающий сомнению притязание (я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)		& документ, являющийся патентом-аналогом	
О документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.			
Р документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета			
Дата действительного завершения международного поиска: 28 декабря 2006 (28.12.2006)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 26 июля 2007 (26.07.2007)	
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо: Л. Ананьева Телефон № (499) 240-25-91	

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(апрель 2007)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2007/000117

С. (продолжение) ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	С. В. ЯКОВЛЕВ и др. Водоотведение и очистка сточных вод, М., Издательство Ассоциации строительных вузов, 2002, с. 379	9-14
A	RU 2136608 C1 (ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН) 10.09.1999	1-14
A	RU 2047558 C1 (МИЛОШЕНКО Т. П. и др.) 10.11.1995	1-14
A	JP 54040291 A (TOYO SODA MFG CO LTD) 29.03.1979 (abstract) [on-line] [retrieved 26.06.2007] It is revealed from Esp@cenet data base	1-14
A	FI 923954 A (KEMIRA OY) 04.03.1994 (abstract) [on-line] [retrieved 26.06.2007] It is revealed from Esp@cenet data base	1-14