



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17528 (13) A

(51)5 B 01 J 20/20, 20/30

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника(54) БАКТЕРИЦИДНИЙ СОРБЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ХОЛЕРНОГО
ВІБРІОНА І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

(21) 96083087

(22) 01.08.96

(24) 06.05.97

(46) 31.10.97. Бюл. № 5

(47) 06.05.97

(56) 1. "Химия и технология воды", 1981, т. 3,
№ 1, с. 83 - 84.2. "Гигиена и санитария", 1990, № 7,
с. 18 - 20.3. "Эфферентная терапия", 1995, т. 1,
№ 3, с. 62 - 65.4. Патент РФ № 2004498, кл. C 02 F 1/28,
опубл. в 1993, бюл. № 45 - 46.5. Авторское свидетельство СССР
№ 1279960, кл. C 01 B 31/08, опубл. в 1986,
бюл. № 48.6. Авторское свидетельство СССР
№ 806103, кл. B 01 J 20/20, C 02 F 1/28,
опубл. в 1981, бюл. № 7.7. Авторское свидетельство СССР
№ 971464, кл. B 01 J 20/20, C 02 F 1/28,
опубл. в 1982, бюл. № 41 (прототип).(72) Стрелко Володимир Васильович, Опенько
Надія Михайлівна, Глушаченко Ольга
Олександрівна, Денисова Тетяна Іванівна,
Лисенко Зінаїда Антоновна, Ралко Надія
Михайлівна, Швець Дмитро Іванович(73) Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України (UA)(57) 1. Бактерицидный сорбционный матери-
ал для очистки воды от холерного вибриона,
включающий углеродный материал и моди-фицирующую его компоненту, отличаю-
щийся тем, что в качестве углеродного
материала он содержит углеродную ткань
или углеродный войлок, а в качестве моди-
фицирующей компоненты - металл II груп-
пы, например медь (II), в количестве не
менее 0,15 мас. %.2. Способ получения бактерицидного
сорбционного материала для очистки воды
от холерного вибриона, включающий моди-
фицирование углеродного материала путем
пропитки его раствором соли металла и по-
следующую сушку, отличающийся тем,
что модифицированию подвергают углерод-
ную ткань или углеродный войлок, а в каче-
стве пропиточного раствора используют
раствор соли металла II группы, например
меди (II) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
моль/л.3. Способ по п. 2, отличающийся
тем, что в качестве соли меди (II) берут суль-
фат или хлорид меди.4. Способ по пп. 2 или 3, отличающийся
тем, что соотношение углеродного мате-
риала и раствора соли меди (Т:Ж) составляет
1:50 - 1:100.5. Способ по пп. 2 или 3, или 4, отлича-
ющийся тем, что пропитку ведут в течение
10 - 30 мин.6. Способ по п. 2, отличающийся
тем, что сушку ведут при 15 - 55°C.

(19) UA (11) 17528 (13) A

Изобретение относится к химической технологии, конкретно — к углеродным сорбентам, предназначенным для очистки воды от кишечных болезнетворных микроорганизмов, и технологии их получения, и может быть использовано для очистки воды от холерного вибриона.

Известны бактерицидные углеродные сорбенты, представляющие собой активный уголь КАД-иодный [1], а также активированный уголь АГ-3 [2]. Эти сорбенты используются для очистки сточных вод от кишечных бактерий и вирусов. Эффективность очистки сточных вод от микроорганизмов с помощью угля КАД-иодный составляет 90% по микробному числу и 94% — по коли-индексу. С помощью угля АГ-3 вода очищается от энтеровирусов и бактериофагов в среднем не более, чем на 75%. Для очистки питьевой воды от холерного вибриона такие бактерицидные материалы непригодны из-за недостаточной эффективности очистки.

Известны также активированные угли промышленных марок СКН и СКТ-6А, содержащие в качестве бактерицидных добавок йод или серебро [3], либо медь [4]. Такие бактерицидные угли как СКТ-6А + йод или серебро, а также СКН + йод применяют для очистки питьевой воды от микроорганизмов. При этом наблюдается полный обеззараживающий эффект в отношении микроба *E.coli*. Сорбент СКН + медь используется для очистки жидких сред от полиовируса П типа Сэбина, адсорбция которого достигает порядка 75%. Однако эти угли не обеспечивают очистку воды от холерного вибриона.

Известен способ получения углеродного волокнистого адсорбента, включающий термоактивацию углеродного волокна, удерживающего 8 — 16 г воды в 1 г волокна, при 900 — 1000°C до степени обугла 40 — 50% и его охлаждение воздухом со скоростью 70 — 140°C/мин [5]. Недостатками этого способа являются большие энергозатраты на термоактивацию и необходимость контроля скорости процесса охлаждения. Сорбент, полученный этим способом, не обеспечивает очистку воды от микроорганизмов.

Известен также способ получения углеродного сорбента, включающий пропитку активированного угля тройной смесью водных растворов солей железа, меди и алюминия в течение 18 часов, сушку угля в токе горячего воздуха при 150 — 170°C со скоростью подачи воздуха 42 см³/мин·см², обработку 10 — 20% водным раствором аммиака или карбоната аммония и прогревание на воздухе при 230 — 250°C [6]. Углеродный сорбент, полученный этим способом, содержит оксиды меди, железа и алюминия и при-

меняется для очистки сточных вод от органических загрязнений. Он не обеспечивает очистку воды от бактерий и вирусов, в том числе от холерного вибриона.

Недостатками данного способа являются длительность пропитки, применение специального оборудования для регулирования и контроля скорости подачи воздуха при сушке углеродного сорбента.

Наиболее близким к заявляемым изобретениям по технической сущности и достигаемому результату являются бактерицидный сорбент для очистки питьевой воды на основе активного угля (БАУ-А, АГ-М) с содержанием серебра на угле в количестве 0,09 — 0,10% и способ его получения [7]. Способ получения этого бактерицидного сорбента, выбранный в качестве прототипа, включает пропитку активного угля (БАУ-А, АГ-М) влажностью 10 — 15% раствором азотнокислого серебра и последующую сушку при температуре 450 — 500°C. Объемное соотношение азотнокислого серебра и угля составляет 1:3,5 — 3,8.

Недостатком этого сорбента является его высокая стоимость, а также то, что он не обеспечивает полную очистку воды от холерного вибриона. Недостатками способа получения данного сорбента являются энергозатраты на сушку, а также применение для пропитки дефицитного азотнокислого серебра.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является создание углеродного бактерицидного сорбционного материала для эффективной очистки воды от холерного вибриона, а также разработка способа получения такого сорбента.

Созданный предлагаемым способом бактерицидный материал на основе промышленных углеродных тканей типа АУВМ "Днепр" или углеродного войлока позволяет получить технический результат, заключающийся в достижении полного обеззараживающего эффекта в отношении холерного вибриона при наличии его в воде.

Применение заявляемого углеродного бактерицидного материала вследствие простоты способа его получения, исключающего использование дефицитных химических реактивов, его дешевизны позволит решить актуальные проблемы водоподготовки в очагах заболевания холерой, особенно в периоды холерных пандемий.

Для достижения требуемого технического результата в бактерицидном сорбционном материале, включающем углеродный материал и модифицирующую его компоненту, в качестве углеродного материала использованы углеродная ткань или

углеродный войлок, а в качестве модифицирующей компоненты — металл II группы, например, медь (II) в количестве не менее 0,15 мас. %.

Указанный технический результат достигается также заявленным способом получения бактерицидного сорбционного материала. Сущность его заключается в том, что в известном способе, включающем модифицирование углеродного материала путем пропитки его раствором соли металла, обладающего бактерицидными свойствами, и последующую сушку, согласно заявляемому изобретению, модифицированию подвергают углеродную ткань или углеродный войлок, а в качестве пропиточного раствора используют раствор соли металла II группы, например, меди (II) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Применение в заявляемом бактерицидном сорбционном материале углеродной ткани или углеродного войлока, а в качестве модифицирующей компоненты — металла II группы, например, меди (II) в количестве не менее 0,15 мас. % являются отличительными признаками при всех модификациях бактерицидного материала.

Что касается предлагаемого способа, то, кроме новых компонентов исходного сырья, отличительным от прототипа признаком во всех случаях выполнения способа является концентрация раствора соли металла II группы, например меди. В частных случаях выполнения способ может различаться объемным соотношением углеродного материала и раствора соли меди, временным режимом пропитки, температурным режимом сушки, а также применением в качестве соли меди сульфата или хлорида меди.

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемый бактерицидный сорбционный материал отличается от известного наличием новых компонентов, а именно, углеродной ткани или углеродного войлока и модифицирующей компоненты — металла II группы. Заявляемый способ отличается от прототипа исходным сырьем, концентрацией пропиточного раствора для модифицирования, соотношением углеродного материала и раствора, а также режимами пропитки и сушки. В доступных источниках информации не найдено описаний известных решений, характеризующихся совокупностью отличительных признаков предлагаемых изобретений. Таким образом, заявляемые технические решения соответствуют критерию изобретения "новизна".

Анализ известных составов бактерицидных материалов показал, что применение в

их составе углеродных тканей или войлока до сих пор не имело места, тем более в сочетании с медью. Однако, следует отметить, что известны сорбенты, содержащие в своем составе активированный уголь и медь [4]. Такие сорбенты очищают жидкие среды от микроорганизмов не более, чем на 75%.

Применение углеродных тканей или войлока, модифицированных медью, дало неожиданный результат, а именно: полный обеззараживающий эффект в отношении холерного вибриона. Зависимость отличительных признаков и достигаемого результата из литературы не известна. Это позволяет сделать вывод о творческом характере решения, то есть о соответствии заявляемого технического решения критерию "изобретательский уровень".

Предлагаемый бактерицидный сорбционный материал получают следующим образом. Углеродную ткань типа АУВМ "Днепр-МН" или углеродный войлок пропитывают раствором соли металла II группы, например, сульфата или хлорида меди с концентрацией $5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Соотношение углеродного материала и пропиточного раствора (Т:Ж) составляет 1:50 — 1:100. Время контакта углеродного материала и пропиточного раствора выбирают в пределах 10 — 30 мин, затем раствор соли сливают, а углеродную ткань или войлок сушат в сушильном шкафу при 30 — 55°C либо на открытом воздухе при комнатной температуре.

Содержание меди в полученном сорбционном материале составляет не менее 0,15 мас. %. Полученный материал обладает следующими физико-химическими характеристиками: объем пор 0,06 — 1,18 см³/г, адсорбция метиленового голубого 75 — 406 мг/г.

Пример 1. 3 г углеродной ткани типа АУВМ "Днепр-МН" пропитывают раствором сульфата меди (II) с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при соотношении твердой и жидкой фазы 1:50. Время контакта углеродной ткани с пропиточным раствором 30 мин. Затем раствор сульфата меди сливают, углеродную ткань сушат в сушильном шкафу при температуре 45°C.

Характеристики полученного сорбента: содержание меди — 0,10 мас. %, сорбционный объем пор по бензолу — 1,18 см³/г, адсорбция метиленового голубого — 406 мг/г.

Испытания по применению данного сорбционного материала для очистки воды показали, что сорбционная способность по отношению к холерному вибриону при его концентрации 10000 м.т./мл составляет 70%, при этом время контакта материала с

водой, зараженной холерным вибрионом — 5 мин (образец № 1).

П р и м е р 2. Операции способа и условия его проведения в основном аналогичны описанным в примере 1. Отличия состоят в том, что концентрация сульфата меди (II) в водном растворе составляет $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а сушку проводят при температуре 45°C . Содержание меди в полученном сорбционном материале составляет 0,15 мас. %. Сорбционный объем пор по бензолу — $1,16 \text{ см}^3/\text{г}$, адсорбция метиленового голубого — 390 мг/г. Сорбционная способность по отношению к холерному вибриону в воде составляет 95 %, время контакта материала с водой — 5 мин (образец № 2).

П р и м е р 3. 3 г углеродной ткани типа АУВМ "Днепр-МН" пропитывают раствором сульфата меди (II) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при соотношении твердой и жидкой фазы 1:50. Время контакта углеродной ткани с пропиточным раствором 30 мин. Затем раствор сульфата меди сливают, углеродную ткань сушат в сушильном шкафу при температуре 40°C . Содержание меди в полученном сорбционном материале — 0,23 мас. %. Сорбционный объем пор по бензолу $1,1 \text{ см}^3/\text{г}$, адсорбция метиленового голубого — 360 мг/г.

Испытания по применению данного сорбционного материала для очистки воды показали, что сорбционная способность по отношению к холерному вибриону при его концентрации 10000 м.т./мл составляет 100 %, при этом время контакта материала с водой — 5 мин (образец № 3).

П р и м е р 4. Сорбционный углеродный материал получен способом, описанным в примере 1. Отличия состоят в том, что концентрация водного раствора сульфата меди составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а время контакта углеродной ткани с пропиточным раствором — 10 мин. Содержание меди в углеродном сорбционном материале — 0,40 мас. %. Сорбционный объем пор по бензолу $1,09 \text{ см}^3/\text{г}$, адсорбция метиленового голубого — 325 мг/г. Сорбционная способность по отношению к холерному вибриону в воде составляет 100 %, время контакта с водой — 5 мин (образец № 4).

П р и м е р 5. 1,5 г углеродного войлока пропитывают раствором сульфата меди (II) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при соотношении твердой и жидкой фазы (Т:Ж) 1:100. Остальные операции способа и условия их проведения аналогичны описанным в примере 1.

Полученный сорбент обладает следующими физико-химическими характеристиками: содержание меди — 0,39 мас. %, сорбционный объем пор по бензолу — $0,06 \text{ см}^3/\text{г}$, адсорбция метиленового голубого — 75 мг/г.

Испытания данного бактерицидного материала на сорбционную способность по отношению к холерному вибриону в воде показали, что при контакте материала с водой, зараженной холерным вибрионом в количестве 10000 м.т./мл в течение 5 мин она составляет 75 %, а при времени контакта, равном 60 мин — 100 % (образец № 6).

Дополнительными испытаниями установлено, что сорбционная способность заявляемого бактерицидного сорбционного материала не снижается и при увеличении концентрации холерного вибриона в воде в 100 раз по сравнению с приведенными примерами, то есть до 1000000 м.т./мл.

Данные по условиям получения бактерицидного сорбционного углеродного материала на основе углеродной ткани или углеродного войлока, их физико-химические характеристики, касающиеся структурно-сорбционных свойств, а также сорбционная способность по отношению к холерному вибриону в статических условиях приведены в табл. 1. Приведенные в табл. 2 данные показывают, что сорбционная способность по отношению к холерному вибриону бактерицидного сорбционного материала в динамических условиях не уменьшается.

Предложенный дешевый бактерицидный сорбционный углеродный материал и эффективный способ его получения помогут решить проблему очистки воды от холерного вибриона, особенно во время эпидемий холеры, как при централизованном водоснабжении, так и при использовании индивидуальных источников воды путем пропускания зараженной воды через предлагаемый материал.

Таблица 1

№ примера	№ образца	Сорбционный материал		Условия получения бактерицидного сорбционного материала				Физико-химические характеристики сорбента			Очистка воды с помощью сорбционного материала	
		Название	Вид	Концентрация CuSO_4 , 10^{-2} моль/л	Т:Ж	Время контакта, мин	Температура сушки, °C	Содержание меди в углеродном материале, мас. %	V_2 , см ³ /г	Адсорбция метиленового голубого, мг/г	Время контакта с водой, зараженной холерным вибрионом, мин (статические условия)	Сорбционная способность по отношению к холерному вибриону, %
1	1	Углеродная ткань	модиф.	0,20	1:50	30	45	0,10	1,18	406	5	70
2	2		модиф.	0,36	1:50	30	45	0,15	1,16	390	5	95
3	3		модиф.	0,50	1:50	30	40	0,23	1,10	360	5	100
4	4		модиф.	1,00	1:50	10	50	0,40	1,09	325	5	100
	5		исх.	-	-	-	-	-	1,21	428	5 60	60 76
5	6	Углеродный войлок	модиф.	0,50	1:100	30	40	0,39	0,06	75	5 60	75 100
	7		исх.	-	-	-	-	-	0,02	135	5 60	0 0

9

17528

10

* концентрация холерного вибриона 10000 м.т./мл.

Таблица 2

Сорбционная способность (обезвреживание) модифицированной углеродной ткани по отношению к холерному вибриону в динамических условиях (время контакта с водой 10 сек)

№ образца	Сорбционный материал	Вид сорбционного материала	Содержание меди в сорбционном материале, мас. %	Сорбционная способность по отношению к холерному вибриону*, %
3	Углеродная ткань	модиф.	0,23	100
4		модиф.	0,40	100
5		иск.	-	60

* концентрация холерного вибриона 10000 м.т./мл.

Упорядник

Техред Є.Копча

Коректор М.Самборська

Замовлення 4237

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., В

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул Гагаріна, 101

(21) 96083087

№175289

Дата прийняття
рішення
30.01.1997р.

БАКТЕРИЦИДНЫЙ СОРБЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ХОЛЕРНОГО ВИБРИОНА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Формула изобретения

1. Бактерицидный сорбционный материал для очистки воды от холерного вибриона, включающий углеродный материал и модифицирующую его компоненту, отличающийся тем, что в качестве углеродного материала он содержит углеродную ткань или углеродный войлок, а в качестве модифицирующей компоненты - металл II группы, например медь (II), в количестве не менее 0,15 % мас.

2. Способ получения бактерицидного сорбционного материала для очистки воды от холерного вибриона, включающий модифицирование углеродного материала путем пропитки его раствором соли металла и последующую сушку, отличающийся тем, что модифицированию под-вергают углеродную ткань или углеродный войлок, а в качестве пропиточного раствора используют раствор соли металла II группы, например меди (II) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве соли меди (II) берут сульфат или хлорид меди.

4. Способ по п.2 или 3, отличающийся тем, что соотношение углеродного материала и раствора соли меди (Т:Ж) составляет 1:50 - 1:100.

5. Способ по п.2 или 3 или 4, отличающийся тем, что пропитку ведут в течение 10-30 мин.

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что сушку ведут при 15-55 °С.