



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/20 (2018.08); B01J 20/0229 (2018.08); C02F 1/28 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018111853, 02.04.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.04.2018Дата регистрации:
25.12.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.04.2018

(43) Дата публикации заявки: 04.10.2019 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 25.12.2019 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77,
СГТУ имени Гагарина Ю.А., Патентно-
лицензионный отдел ЦТТ, Наумовой Е.В.

(72) Автор(ы):

Мельников Игорь Николаевич (RU),
Ольшанская Любовь Николаевна (RU),
Захарченко Михаил Юрьевич (RU),
Остроумов Игорь Геннадьевич (RU),
Кайргалиев Данияр Вулкаиревич (RU),
Пичхидзе Сергей Яковлевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина
Ю.А." (СГТУ имени Гагарина Ю.А.) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2459660 C2, 27.08.2012. RU
2490058 C1, 20.08.2013. RU 2646084 C1,
01.03.2018. RU 2462303 C2, 27.09.2012. RU
2626363 C1, 26.07.2017. Со Вин Мьинт.
Исследование в области технологии
термической переработки скорлупы орехов
кокоса республики Мьянма, Диссертация на
соискание уч. степ. канд. тех. наук, М., 2017,
стр.59. US 3992291 A1, 16.11.1976.

(54) Порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти

(57) Реферат:

Изобретение относится к магнитным сорбентам для очистки различных сред от нефти, масел и других углеводородов. Предложен порошкообразный сорбент, содержащий оксид железа в виде Fe₃O₄ и кокосовый активированный уголь с размером частиц 20-30 мкм. Сорбент получен путём ультразвуковой обработки воднойсуспензии смеси компонентов. Сорбент содержит компоненты (в мас.%): активированный уголь 80-90; Fe₃O₄ - 10-20. Технический результат заключается в получении сорбента, проявляющего активность в магнитном поле, имеющего высокие сорбционную ёмкость и удельную поверхность. 4 табл., 3 пр.

RU 2 710 334 C 2

RU 2 710 334 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 20/20 (2018.08); B01J 20/0229 (2018.08); C02F 1/28 (2018.08)(21)(22) Application: **2018111853, 02.04.2018**(24) Effective date for property rights:
02.04.2018Registration date:
25.12.2019

Priority:

(22) Date of filing: **02.04.2018**(43) Application published: **04.10.2019 Bull. № 28**(45) Date of publication: **25.12.2019 Bull. № 36**

Mail address:

**410054, g. Saratov, ul. Politekhnikeskaya, 77,
SGTU imeni Gagarina YU.A., Patentno-
litsenzionnyj otdel TSTT, Naumovoj E.V.**

(72) Inventor(s):

**Melnikov Igor Nikolaevich (RU),
Olshanskaya Lyubov Nikolaevna (RU),
Zakharchenko Mikhail Yurevich (RU),
Ostroumov Igor Gennadevich (RU),
Kajrgaliev Daniyar Vulkairevich (RU),
Pichkhidze Sergej Yakovlevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Saratovskij gosudarstvennyj
tekhnikeskij universitet imeni Gagarina YU.A."
(SGTU imeni Gagarina YU.A.) (RU)**(54) **POWDERED MAGNETIC SORBENT FOR OIL GATHERING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to magnetic sorbents for cleaning various media from petrol, oil and other hydrocarbons. Disclosed is a powdered sorbent containing iron oxide in form of Fe₃O₄ and coconut activated carbon with particle size of 20–30 μm. Sorbent is obtained by ultrasonic treatment of anaqueous suspension of a mixture of components. Sorbent contains components (wt. %): activated carbon 80–90; Fe₃O₄ - 10–20.

EFFECT: technical result consists in obtaining a sorbent exhibiting activity in a magnetic field, having high sorption capacity and specific surface area.

1 cl, 3 ex, 4 tbl

C 2
4
3
3
0
1
7
2
R UR U
2
7
1
0
3
3
4
C 2

Изобретение относится к сорбентам, предназначенным для очистки воды и сбора нефти и нефтепродуктов за счет адсорбции и использования магнитного поля. Сорбент может применяться для очистки водной поверхности от загрязнений нефтью путем распыления порошка с летательных аппаратов или любым другим способом, а затем, сбора нефти специальными судами с магнитными приспособлениями с последующей регенерацией нефтепродуктов и повторного использования сорбента.

Известны сорбенты из природного растительного сырья, применяемые для очистки промышленных и бытовых вод, очистки водоемов от различных химических загрязнений. Например, для очистки поверхности воды от нефти применяются хлопковые отходы ватного производства (патент SU 1430355, C02F 1/28, 1994), необработанная лузга зерен гречихи (патент RU 2114064, C02F 1/28, 1998). Сорбенты, полученные из семян, кожицы фасоли, семян люцерны, клевера (патенты RU №2110481, C02F 1/28, 1998, RU №2129096, C02F 1/28, 1999), используются для очистки промышленных и бытовых стоков от солей металлов. В качестве сорбента для удаления масел из воды применяется карбонизированная скорлупа грецкого ореха (патент US №3992291, B01D 23/24, 1976). Для очистки поверхности воды от нефти применяются карбонизированная лузга зерен гречихи (патент RU 2031849, C02F 1/28, 1995), активированный уголь из отходов получения ячменя (патент RU 2315712, C01B 31/08, B01J 20/04, 2005). Для очистки воды от масляных загрязнений применяется карбонизированная лузга риса (патенты RU 2036843, C02F 1/28, 1995; RU 2036843, C02F 1/28, 2005). Перечисленные сорбенты имеют низкую сорбционную емкость и ограниченную область применения. Кроме того, сбор нефтепродуктов с использованием данных сорбентов трудоемок и практически ничем не отличается от непосредственного сбора самих нефтепродуктов.

Известен способ очистки воды от органических примесей путем введения ферромагнитного материала с последующей обработкой в магнитном поле, отличающийся тем, что в качестве ферромагнитного материала используют сухой магнетитовый концентрат обогатительных фабрик железорудных ГОКов с размерами частиц 50-70 мкм в количестве 65-70 мас. % (патент SU 1792919).

К недостатку способа относится то, что для очистки, например, морской воды необходимо нефть, морскую воду смешать с 65-70% концентрата и такую суспензию обработать магнитным полем. Это экономически нецелесообразно при больших масштабах загрязнений нефтепродуктами поверхности воды. Кроме того, магнетитовый концентрат не обладает гидрофобными свойствами и плохо смачивается нефтепродуктами. Он не имеет магнитных характеристик, что важно при расчетах взаимодействия электромагнитного поля с суспензией сорбента и нефтепродуктов. Ферромагнитный материал ограничен по составу основных компонентов - оксидов железа и диоксида кремния, т.к. используется один состав.

Очень эффективный сорбент нефтепродуктов органического происхождения - это шерсть, которая своей нефтеемкостью не уступает модифицированным торфам. Всего один килограмм шерстного сорбента способен впитать до 8-ми - 10-ти килограмм нефти. Кроме того, природная упругость дает возможность отжимать из нее большую часть легких нефтепродуктов.

К недостаткам шерстного сорбента относится то, что спустя несколько отжимов он пропитывается битумом, после чего его использование становится невозможным. Также существенными недостатками являются дороговизна шерсти, недостаток ее количества и строгие требования, предъявляемые к условиям хранения (защита от насекомых и грызунов, способность к превращениям биохимического характера и так далее). Все это объясняет тот факт, что перспективным такой сорбент не считается.

Достаточно эффективным природным сорбентом для нефтепродуктов считаются отходы, остающиеся после производства льна.

В настоящее время их в основном утилизируют путем сжигания. Основное сырье для получения такого вида сорбирующего вещества, а также для получения активированного угля - это костра (жесткая часть стебля льна). В год на территории РФ получают около 195 тысяч тонн костры. Однако, необходимо разработать современные технологии получения из нее сорбента.

Хорошо и быстро впитывают нефтепродукты и сырую нефть опилки, однако влагу они впитывают еще лучше. В связи с этим возникает необходимость по окончании их глубокой сушки пропитывать опилки водоотталкивающими средствами (к примеру, жирными кислотами). Получаемое в результате такой пропитки покрытие обладает хорошими гидрофобными свойствами, что весьма важно для любых нефтяных сорбентов, однако, увы, оно весьма недолговечно.

Аналогичная проблема характерна и для торфа, который по своей нефтеемкости значительно превосходит опилки, а верховые торфы моховой группы впитывают нефть даже лучше, чем шерсть.

Описанные выше сорбенты применяются путем их ручного или механического рассева по поверхности разлива, а также рассеиванием над поверхностью с помощью пневмоустройств.

Затем пропитанный нефтепродуктами слой собирают и отправляют либо на компрессионный отжим с помощью центрифуги или фильтр-пресса, либо извлекают нефть с помощью термических методов, заключающихся в отгонка ее летучих фракций нагревом сорбционного слоя в безвоздушном пространстве при температурах 250...300°C.

Компрессионные способы дешевле, но их использования приводит к нарушению структура сорбента, вследствие чего для обеспечения заданной нефтеемкости в последующих применениях необходима большая кратность их регенерации.

Отработанные сорбенты, как правило, вывозятся на специальные свалки, либо формируются в топливные брикеты. Также их можно применять как смолосодержащие добавки в асфальтовых смесях или кровельных материалах. В качестве топлива можно использовать лишь естественные сорбенты органоминерального типа с низким показателем зольности [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://neftok.ru/raznoe/sorbent-dlya-sbora-nefteproduktov.html>. (дата обращения: 11.02.2018).

Органические (природные) и органоминеральные сорбенты для нефтепродуктов считаются наиболее перспективными при ликвидации нефтепродуктовых загрязнений. Среди них широкое распространение получили активированные угли на кокосовой основе.

Активированные дробленые угли марки КАУСОРБ (ТУ 2162-210-05795731-2006) изготавливаются из активированной скорлупы кокосовых орехов путем ее дробления с последующим рассевом. Активированные угли на основе кокоса отличаются хорошо развитой микропористой структурой, высокой прочностью, что позволяет проводить многократную регенерацию. КАУСОРБ-212 широко используется для очистки питьевой воды в системах водоподготовки и промышленных стоков в различных производствах, табл. 1.

45

Таблица 1. Характеристики угля активированных на кокосовой основе

| Наименование показателя | Норма для марки | | | |
|---|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | уголь активный КАУСОРБ-221 | уголь активный КАУСОРБ-223 | уголь активный КАУСОРБ-212 | уголь активный КАУСОРБ-224 |
| Внешний вид | Частицы неправильной формы темно-серого или черного цвета без посторонних включений | | | |
| Размер гранул, мм: | | | | |
| > 3,6 | Не более 55,0% | Не более 55,0% | - | Не более 55,0% |
| 1,5 — 3,6 | Не менее 44,0% | Не менее 44,0% | Не более 55,0% | Не менее 44,0% |
| 0,5 — 1,5 | - | - | Не менее 44,0% | - |
| < 0,5 | Не более 1,0% | Не более 1,0% | Не более 1,0% | Не более 1,0% |
| Адсорбционная активность по йоду, мг/г, не менее | 1000 | 1200 | 1100 | - |
| Адсорбционная активность по уксусной кислоте, мл, не менее | 65 | - | - | - |
| Массовая доля золы, % | Не более 5,0 | | | |
| Массовая доля влаги, % | Не более 5,0 | | | |
| Равновесная активность по толуолу, г/дм ³ , не менее | - | - | - | 160 |
| Прочность на истирание, %, не менее | 90 | 90 | 90 | 80 |

Насыпная плотность кокосовых углей 450 кг/м³.

Наиболее близким техническим решением по достигаемому техническому результату, выбранным в качестве прототипа, является способ использования порошкообразного магнитного сорбента для сбора нефти, масел и других нефтепродуктов, представляющего собой продукт железорудных горно-обогатительных комбинатов, содержащий ферромагнетики железной руды в виде Fe₃O₄ и/или Fe₂O₃ и диоксид кремния SiO₂ из той же руды (патент RU 2462303) - прототип.

При этом поверхность сорбента гидрофобизирована реагентом, выбранным из углеводородного раствора изобутиламина или гексиламина, или аминного реагента, использованного при флотационном обогащении железной руды.

Основными недостатками данного способа являются: использование не столь распространенного продукта, который не обладает гидрофобными свойствами и плохо смачивается нефтепродуктами, а именно ферромагнетиков железной руды. Для

повышения сродства сорбента к нефтепродуктам его поверхность гидрофобизируют реагентами, которые сами по себе представляют опасность для окружающей среды.

5 Технической проблемой является улучшение технологических характеристик за счет использования угольного сорбента с большей удельной поверхностью и модификации его поверхности оксидом железа с целью придания ему магнитных свойств (способности взаимодействовать с магнитными полями).

10 Для решения технической проблемы предлагается порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов, содержащий уголь активированный кокосовый с размером частиц 20-30 мкм в количестве 80-90 мас. % и ферромагнитный оксид железа Fe_3O_4 в количестве 10-20 мас. %, при этом сорбент получен путем ультразвуковой обработки водной суспензии, содержащей смесь указанных

15 компонентов, с последующей фильтрацией и сушкой целевого продукта. Технический результат заключается в получении порошкообразного магнитного сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов, проявляющего активность в магнитном поле, с высокими эксплуатационными характеристиками.

Существенным отличием предлагаемого сорбента является тот факт, что он не имеет удельной намагниченности, но взаимодействует с магнитными материалами, а именно притягивается к ним.

Ниже приводятся примеры приготовления и использования сорбента.

20 Пример 1. Гранулированный уголь активированный кокосовый марки КАУСОРБ-212 измельчают в мельнице для получения частиц 20-30 мкм. 90 г измельченного угля смешивают с 10 г оксида железа (Fe_3O_4) ГОСТ 4173-66. Оксид железа (II, III), закись-окись железа, железная окалина - неорганическое соединение, двойной оксид металла железа с формулой Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$, черные кристаллы, не растворимые в воде, образует кристаллогидрат. Полученную смесь заливают 200 мл дистиллированной

25 воды. Полученную суспензию помещают в ультразвуковую мешалку на 30 мин. Для отделения воды смесь фильтруют. Фильтрат помещают в сушильный шкаф на 60 мин. Перед применением смесь подвергают механическому воздействию для придания ей сыпучих свойств.

30 Таким же образом готовят активированный уголь с 1%, 5%, 8%, 15%, 20%, 25% и 30% оксида железа (Fe_3O_4), смешивая 99 г угля и 1 г оксида железа, 95 г угля и 5 г оксида железа, 92 г угля и 8 г оксида железа, 85 г угля и 15 г оксида железа, 80 г угля и 20 г оксида железа, 75 г угля и 25 г оксида железа, 70 г угля и 30 г оксида железа, соответственно.

35 Пример 2. 10 г нефти (например, марки Urals, ГОСТ 9965-76) помещают в стеклянную кювету из размером 30*30 см с 1 л водопроводной воды. После того, как нефть равномерно распределилась на поверхности воды (1 час), над ее поверхностью равномерно вручную распределяют 1 г предлагаемого сорбента. Затем к кювете подносят неодимовый магнит Nd-Fe-B класса N38 формулы $Nd_2Fe_{14}B$ размером 50*30 мм, осевой (аксиальной) намагниченности, с силой на отрыв 100,59 кг и весом 456,5 г в полиэтиленовой пленке. Сорбент, пропитанный нефтью, начинает реагировать на магнитное поле, создаваемое магнитом на расстоянии 8-10 см. Магнит с пленкой и примагнитенным сорбентом с нефтью аккуратно переносят в следующий

45 полиэтиленовый пакет и взвешивают на весах (исключая вес пленки, сорбента и магнита) и определяют количество извлеченной нефти с водной поверхности, табл. 2.

Таблица 2. Результаты опытов по оценке эффективности извлечения нефти с водной поверхности, %

| № | Содержание оксида железа Fe ₃ O ₄ в активированном угле, % | Эффективность извлечения нефти с водной поверхности, % |
|---|--|--|
| 1 | 1 | 80 |
| 2 | 5 | 86 |
| 3 | 8 | 90 |
| 4 | 10 | 97 |
| 5 | 15 | 98 |
| 6 | 20 | 95 |
| 7 | 25 | 90 |
| 8 | 30 | 87 |

Анализ результатов, представленных в таблице, свидетельствует, что оптимальные результаты по очистке водной поверхности достигаются при использовании угольного сорбента с содержанием оксида железа в диапазоне 10-20 мас. %. Уменьшение содержания оксида железа в адсорбенте приводит к снижению магнитных свойств и как следствие уменьшается полнота извлечения нефти с поверхности воды. Увеличение содержания оксида железа в сорбенте (более 20 мас. %), несмотря на повышение магнитных свойств, снижает его сорбционную емкость за счет закупорки пор угля оксидом железа и приводит к снижению его сорбционных свойств.

Таким образом, предлагаемый порошкообразный сорбент, хорошо совмещается с нефтью. Может использоваться для удаления компонентов нефти и нефтепродуктов и магнитоуправляемого удаления нефти с поверхности воды. Собранные углеводороды с помощью электромагнита могут отделяться от сорбента на магнитных сепараторах, а сорбент после отжига или десорбции может повторно использоваться для очистки воды от углеводородов.

Пример 3. Сорбент в количестве 1 г рассыпают равномерно сверху над 10 г смеси вазелина с парафином (в отношении 1:1 по массе), находящейся на поверхности водопроводной воды в стеклянной кювете (30*30 см с 1 л водопроводной воды). После того, как смесь вазелина с парафином равномерно распределилась на поверхности воды (1 час), над ее поверхностью равномерно вручную распределяют предлагаемый сорбент. Затем к кювете подносят неодимовый магнит Nd-Fe-B класса N38 формулы Nd₂Fe₁₄B размером 50*30 мм, осевой (аксиальной) намагниченности, с силой на отрыв 100,59 кг и весом 456,5 г в полиэтиленовой пленке. Сорбент, пропитанный смесью вазелина с парафином, начинает реагировать на магнитное поле, создаваемое магнитом на расстоянии 8-10 см. Магнит с пленкой, примагниченным сорбентом и смесью вазелина и парафина аккуратно переносят в следующий полиэтиленовый пакет и взвешивают на весах (исключая вес пленки, сорбента и магнита) и определяют количество извлеченной нефти с водной поверхности, табл. 3.

Таблица 3. Оценка эффективности извлечения смеси вазелина с парафином (в отношении 1:1 по массе) с водной поверхности, %

| № п/п | Содержание оксида железа в активированном угле, % | Эффективность извлечения смеси вазелина с парафином (в отношении 1:1 по массе) с водной поверхности, % |
|-------|---|--|
| 1 | 1 | 87 |
| 2 | 5 | 90 |
| 3 | 8 | 95 |
| 4 | 10 | 98 |
| 5 | 15 | 99 |
| 6 | 20 | 97 |
| 7 | 25 | 95 |
| 8 | 30 | 91 |

Анализ результатов, представленных в табл. 3, свидетельствует, что оптимальные результаты по очистке водной поверхности достигаются при использовании угольного сорбента с содержанием оксида железа в диапазоне 10-20 мас. %. Уменьшение содержания оксида железа в адсорбенте приводит к потере магнитных свойств и как следствие снижается полнота извлечения смеси вазелина с парафином (в отношении 1:1 по массе) с поверхности воды. Увеличение содержания оксида железа в сорбенте (более 20 мас. %), несмотря на повышение магнитных свойств, снижает его сорбционную емкость за счет закупорки пор угля оксидом железа и приводит к снижению его сорбционных свойств.

Таким образом, предлагаемый порошкообразный сорбент, хорошо совмещается с нефтью и нефтепродуктами, например, смеси вазелина с парафином (в отношении 1:1 по массе). Может использоваться для удаления компонентов нефти и нефтепродуктов и магнитоуправляемого удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Собранные углеводороды с помощью электромагнита могут отделяться от сорбента на магнитных сепараторах, а сорбент после отжига или десорбции может повторно использоваться для очистки воды от углеводородов. В табл. 4 представлены сравнительные результаты по эффективности предлагаемого сорбента при сборе нефти и нефтепродуктов и прототипа.

Таблица 4. Сравнительные результаты эффективности сорбентов

| № | Сорбент | Масса, г | Нефте-емкость, г/г | Сорбционная емкость S уд., м ² /г | Эффективность извлечения нефти с водной поверхности, % | Эффективность извлечения смеси вазелина с парафином (в отношении 1:1 по массе) с водной поверхности, % |
|---|--|----------|--------------------|--|--|--|
| 1 | Сорбент, масс.% Fe ₃ O ₄ - 5-59 SiO ₂ - 41-95 (Прототип) | 1 | 1-2* | - | 30* | 50* |
| 2 | Сорбент, масс.% Fe ₃ O ₄ -10-20 КАУСОРБ-212 -80-90 | 1 | 4-6 | 554** | 98 | 99 |

*Определено нами экспериментально

**Д.В. Компанцев, Э.Ф. Степанова, Л.П. Мыкоц и др. Определение сорбционной способности различных сорбентов по отношению к 5-оксиметилфурфурулу и родственными ему соединениям. Научные ведомости.

Серия: Медицина. Фармация. 2012. №10 (129). Выпуск 18/3, с.34-39.

(57) Формула изобретения

Порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов, содержащий уголь активированный кокосовый с размером частиц 20-30 мкм в количестве 80-90 мас.% и ферромагнитный оксид железа Fe₃O₄ в количестве 10-20 мас.%, при этом сорбент получен путем ультразвуковой обработки водной суспензии, содержащей смесь указанных компонентов, с последующей фильтрацией и сушкой целевого продукта.