



(51) МПК

*B01J 20/24* (2006.01)*B01J 20/28* (2006.01)*B01J 20/02* (2006.01)*C02F 1/28* (2006.01)*E02B 15/04* (2006.01)*C09K 3/32* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

*B01J 20/24* (2021.05); *B01J 20/28* (2021.05); *B01J 20/02* (2021.05); *C02F 1/28* (2021.05); *E02B 15/04* (2021.05); *C09K 3/32* (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020140693, 16.03.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.03.2020Дата регистрации:  
21.10.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.03.2020

(43) Дата публикации заявки: 16.09.2021 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 21.10.2021 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77,  
СГТУ имени Гагарина Ю.А., Патентно-  
лицензионный отдел ЦТТиКОИС

(72) Автор(ы):

Ольшанская Любовь Николаевна (RU),  
Чернова Марина Алексеевна (RU),  
Татаринцева Елена Александровна (RU),  
Мельников Игорь Николаевич (RU),  
Пичхидзе Сергей Яковлевич (RU),  
Баканова Екатерина Михайловна (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 2429069 C1, 20.09.2011. RU  
2650978 C1, 18.04.2018. UZ 2164 C, 28.06.2002.  
RU 2009149661 A, 10.07.2011. UA 27386 C2,  
15.09.2000. RU 2259874 C2, 10.09.2005. JP  
60229979 A, 15.11.1985.

(54) Композиционный магнитосорбент для удаления нефти, нефтепродуктов и масел с поверхности воды

(57) Реферат:

Изобретение относится к области очистки промышленных сточных вод. Предложен композиционный магнитосорбент для удаления нефти, нефтепродуктов и масел с поверхности воды, представляющий собой пористую матрицу на основе шелухи целлюлозосодержащих отходов растениеводства с размерами пор 0,5-1,3 мм, характеризующийся тем, что он дополнительно содержит пыль газоочистки стальную незагрязненную с размером частиц 5-10 мкм, распределенную в шелухе как на внешней поверхности матрицы, так и в ее порах, при этом

тонкоизмельченная шелуха подсолнечника составляет 35-50 мас.%, пыль газоочистки стальная незагрязненная - 25-40 мас.% и связующее парафин - 10-40 мас.%. Технический результат - получение магнитосорбента, имеющего высокую активность в магнитном поле, высокие эксплуатационные характеристики, который способен быстро и эффективно удалять разливы нефти и нефтепродуктов с поверхности воды при использовании магнитного устройства. 4 ил., 8 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*B01J 20/24* (2006.01)*B01J 20/28* (2006.01)*B01J 20/02* (2006.01)*C02F 1/28* (2006.01)*E02B 15/04* (2006.01)*C09K 3/32* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B01J 20/24* (2021.05); *B01J 20/28* (2021.05); *B01J 20/02* (2021.05); *C02F 1/28* (2021.05); *E02B 15/04* (2021.05); *C09K 3/32* (2021.05)

(21)(22) Application: **2020140693**, **16.03.2020**(24) Effective date for property rights:  
**16.03.2020**Registration date:  
**21.10.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **16.03.2020**(43) Application published: **16.09.2021** Bull. № 26(45) Date of publication: **21.10.2021** Bull. № 30

Mail address:

**410054, g. Saratov, ul. Politekhnikeskaya, 77,  
SGTU imeni Gagarina YU.A., Patentno-  
litsenzyonnyj otdel TSTTiKOIS**

(72) Inventor(s):

**Olshanskaya Lyubov Nikolaevna (RU),  
Chernova Marina Alekseevna (RU),  
Tatarintseva Elena Aleksandrovna (RU),  
Melnikov Igor Nikolaevich (RU),  
Pichkhidze Sergej Yakovlevich (RU),  
Bakanova Ekaterina Mikhajlovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Saratovskij gosudarstvennyj  
tehnicheskij universitet imeni Gagarina YU.A."  
(SGTU imeni Gagarina YU.A.) (RU)**

(54) **COMPOSITE MAGNETOSORBENT FOR REMOVING OIL, PETROLEUM PRODUCTS AND OILS FROM WATER SURFACE**

(57) Abstract:

FIELD: wastewater treatment.

SUBSTANCE: invention relates to the field of industrial wastewater treatment. A composite magnetsorbent for removing oil, petroleum products and oils from the water surface is proposed, which is a porous matrix based on the husk of cellulose-containing crop waste with a pore size of 0.5 - 1.3 mm, characterized by the fact that it additionally contains non-polluted steel gas cleaning dust with a particle size of 5-10 mcm distributed in the husk both on the outer

surface of the matrix and in its pores, while finely ground sunflower husk is, wt. %: 35-50, unpolluted gas cleaning steel dust 25-40 and binder paraffin 10-40.

EFFECT: production of a magnetsorbent having high activity in a magnetic field, high operational characteristics, which is able to quickly and effectively remove oil and petroleum product spills from the water surface when using a magnetic device.

1 cl, 4 dwg, 8 tbl, 8 ex

Изобретение относится к области очистки поверхностных промышленных сточных вод, загрязненных нефтью, нефтепродуктами, маслами и другими органическими загрязнениями, с помощью магнитосорбента и применением внешнего магнитного поля. Может использоваться в качестве штатного средства экологической безопасности на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), на нефтяных терминалах и на автозаправочных станциях (АЗС), при очистке стоков на автомобильных мойках и станциях технического обслуживания и др.

Известно большое количество различных сорбционных материалов для очистки воды от загрязнителей. Главным их недостатком является высокая стоимость. Поэтому целесообразно использовать для производства не первичное сырье, а вторичные материальные ресурсы, в том числе различные отходы и техногенные образования агропромышленного комплекса.

Проведенный поиск материалов по адсорбентам, применяемым в нашей стране и за рубежом для извлечения нефти и нефтепродуктов показал, что на рынке сорбентов имеется много предложений по использованию гранулированных, синтетических материалов (гранулы полипропилена, пенополиуретана и др.) в качестве фильтрующих загрузок. Гранулированные композиционные сорбционные материалы можно изготавливать путем вспенивания термопластов с помощью порофоров, которые при нагревании выделяют углекислый газ  $\text{CO}_2$ , играющий роль вспенивающего материала. Наполнителями таких материалов являются отходы терморасширенного графита (ТРГ). Размер зерен сорбента ~ 2 мм, нефтеемкость достигает 14 г/г [Патент РФ №2590999, МПК В01J 20/26 (2006/01), В01J 20/30 (2006/01). Способ получения сорбционного материала для очистки сточных вод от нефтепродуктов, заявл. 30.12.2014, опубл. 17.06.2016].

Известен порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти, масел и других углеводородов за счет адсорбции и использования магнитного поля [Патент РФ №2462303, МПК В01J 20/10. Порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти, масел и других углеводородов, заявл. 10.12.2010, опубл. 27.09.2012]. Сорбент может применяться для очистки моря от загрязнений нефтью путем распыления порошка с вертолетов, а затем сбора «магнитной» нефти специальными судами с магнитными приспособлениями, удаления нефти со дна водоемов, регенерации смазочно-охлаждающих жидкостей. Сорбент получают из сухого железорудного концентрата, который, например, содержит 63.7%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 3.9%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 32.4%  $\text{SiO}_2$ ; порошка железной руды 13.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 86.4%  $\text{SiO}_2$ ; хвостов после обратной флотации, содержащих меньшее количество магнитных продуктов, чем порошок руды; магнетита, выделенного из сухого магнитного концентрата. Компоненты сорбента смешивают друг с другом в различных пропорциях в зависимости от необходимых технологий. Для улучшения совмещения с нефтепродуктами поверхность порошка - покрывают аминами.

Известен также способ получения ферромагнитного углеродного адсорбента для процессов очистки промышленных сточных вод, при ликвидации нефтяных загрязнений и для селективного извлечения благородных металлов из растворов [Патент РФ №2445156, МПК В01J 20/20. Способ получения ферромагнитного углеродного адсорбента, заявл. 11.01.2011, опубл. 20.03.2012]. Древесные опилки обрабатывают 10% водным раствором хлорида железа (III) и 10% водным раствором хлорида цинка при массовом соотношении древесина: хлорид железа: хлорид цинка, равном 1:0,5:0,5 соответственно, смесь перемешивают, сушат и карбонизируют в токе инертного газа в интервале температур 400-800°C при линейном подъеме температуры со скоростью

10°С/мин с выдержкой при конечной температуре 30 минут, далее продукт отмывают водой, отфильтровывают, вновь промывают водой до нейтральной среды и сушат до постоянного веса.

5 Главным недостатком предлагаемых рассмотренных сорбционных материалов является их высокая стоимость, невысокая эффективность очистки, сложная технология получения и использования при очистке водной среды от поллютантов, особенно при сборе нефти и нефтепродуктов (Н и НП) с поверхности воды и почвы.

10 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).

15 Известен способ получения магнитного сорбента, включающий использование в качестве основных компонентов гидрофобное полимерное связующее в виде порошка или гранул, магнитный наполнитель в виде магнитного материала с размером частиц от 1 нм до 10 мкм, минеральное масло и алюмосиликатный пористый наполнитель с размерами частиц не более 100 мкм, модифицированный гидрофобизирующей кремний-органической жидкостью в количестве 0,05-0,5 масс. %. при определенных соотношениях  
20 компонентов [Патент РФ №2226126, МПК В01J 20/16, В01J 20/26. Пористый магнитный сорбент, заявл. 30.12.2002, опубл. 27.03.2004]. Недостатки: высокая стоимость, многокомпонентность, невысокая эффективность очистки (особенно почвы), сложная технология получения и использования.

25 Известен также порошкообразный сорбент, содержащий оксид железа в виде Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и кокосовый активированный уголь с размером частиц 20-30 мкм. Сорбент получен путем ультразвуковой обработки водной суспензии смеси компонентов. Сорбент содержит компоненты (в масс. %): активированный уголь 80-90; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - 10-20.

30 Технический результат заключается в получении сорбента, проявляющего активность в магнитном поле, имеющего высокие сорбционную емкость и удельную поверхность [Патент РФ №2 710 334, МПК В01J 20/20, В01J 20/06, С02F 1/28). Порошкообразный магнитный сорбент для сбора нефти, заявл. 02.04.2018, опубл. 04.10.2019]. Недостатки: многостадийность, усложненная технология получения.

35 Известен способ изготовления сорбента для очистки промышленных сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов, который является наиболее близким техническим решением по достигаемому техническому результату. Сорбент содержит целлюлозосодержащие отходы на основе термообработанной при температуре от 250 до 300°С шелухи пшеницы, а в качестве хлопкосодержащего отхода - хлопкосодержащий пух, термообработанный при температуре от 350 до 450°С, при следующем соотношении  
40 компонентов, масс. %: термообработанный хлопкосодержащий пух 20-30 и термообработанная шелуха пшеницы 80-70 [Патент РФ №2429069, МПК В01J 20/24 (2006.01), В01J 20/28 (2006.01). Сорбент для очистки сточных вод, заявл. 30.12.2009, опубл. 20.09.2011- прототип].

45 К недостатку способа относится сложность изготовления сорбента, например, в качестве целлюлозосодержащего отхода растительного происхождения необходима предварительная термообработка шелухи пшеницы при температуре от 250 до 300°С, а в качестве хлопкосодержащего отхода используется хлопкосодержащий пух, термообработанный при температуре от 350 до 450°С. Кроме этого для очистки необходимо изготавливать фильтр с сорбционно-фильтрующим материалом с нечетным

количеством чередующихся слоев термообработанных хлопкосодержащих отходов и шелухи пшеницы.

Технической проблемой предлагаемого нами изобретения является необходимость разработки магнитосорбента, обладающего высокой эффективностью очистки воды от нефтепродуктов; сокращение количества технологических операций изготовления материала при сохранении высокой очистки от нефти, нефтепродуктов, масел и других органических загрязнений при использовании отходов производства, которые приведут к снижению стоимости данного материала.

Для решения поставленной проблемы предлагается магнитосорбент для очистки сточных вод, включающий целлюлозосодержащие отходы растительного происхождения (шелуха подсолнечника (ШП)) в композиции с отходом металлообрабатывающей промышленности - пыль газоочистки стальная незагрязненная - ПГСН (табл. 1) с большой удельной поверхностью ( $6,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ), обладающая высокими магнитными свойствами (магнитная проницаемость -  $1,26 \times 10^{-4} \text{ Гн/м}$ ) и парафином (Пар) в качестве связующего, отличающийся тем, что он содержит компоненты при следующем соотношении (масс. %): ПГСН 25 - 40; ШП 35-50; Пар 10 - 40. Магнитосорбент может применяться для очистки водной поверхности от различных органических загрязнений путем распыления порошка или мелких гранул, а затем, сбора нефтесорбента судами с магнитными приспособлениями с последующей регенерацией нефтепродуктов и повторным использованием сорбента.

Таблица 1 –Элементный состав ПГСН

Компонент	Массовая доля, %	Погрешность,%	Элемент	Массовая доля, %	Погрешность, %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	95,38000	0,11000	Fe	66,71000	0,07000
$\text{SiO}_2$	2,00000	0,07000	Si	0,93300	0,03300
$\text{MnO}$	1,09000	0,05000	Mn	0,84700	0,04000
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,47800	0,02400	Al	0,25300	0,01300
$\text{Na}_2\text{O}$	0,29900	0,02200	Na	0,22200	0,01600
$\text{MgO}$	0,23100	0,01200	Mg	0,13900	0,00700
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,15000	0,00800	Cr	0,10300	0,00500

*Остальное кальций, магний, кадмий, серебро и др.*

Сорбционный материал обладает высокими гидрофобными по отношению к воде и гидрофильными (олеофильными) свойствами к нефтепродуктам.

На первом этапе определяли токсическое действие раствора-вытяжки из ПГСН на дафний (*Daphnia magna*) по их смертности (летальности) за определенный период экспозиции. Критерием острой токсичности служила гибель 50% и более дафний за 96 часов в исследуемой воде при условии, что в контрольном эксперименте гибель не превышает 10%. Исследование проводили в трех параллельных сериях. В качестве контроля использовали отстоянную водопроводную воду. Химические стаканы вместимостью  $150 \text{ см}^3$  заполняли  $100 \text{ см}^3$  исследуемой воды, в них помещали по 10 дафний в возрасте 6-24 часов. Дафний кормили перед началом эксперимента и ежедневно в последующие сутки. Учет смертности дафний в опыте и контроле проводили через

каждый час до конца первого дня опыта, а затем 2 раза в сутки ежедневно до истечения 96 часов.

По окончании эксперимента получили, что в исследуемой воде выживаемость дафний составила 100%. Можно сделать вывод, что водная вытяжка из ПГСН не оказывает острого токсического действия на дафний.

Определение острого токсического действия вытяжки на зеленые протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda* (Тигр.) Vreb. определяли по снижению уровня флуоресценции хлорофилла. Для биотестирования использовали альгологически чистую культуру водорослей, находящуюся в экспоненциальной стадии роста. Исследование проводили в двух параллельных сериях. В качестве контроля использовали дистиллированную воду. По истечении 72 часов проводили замеры уровня флуоресценции хлорофилла с помощью спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама». Критерием острой токсичности является подавление уровня флуоресценции хлорофилла водорослей на 50% и более по сравнению с контролем в течение 72-часовой экспозиции. Полученные данные показали, что водная вытяжка не оказывает острого токсического действия на водоросли.

Таким образом, биотестирование на двух тест-объектах, в качестве которых выступали дафнии и водоросли, позволило установить, что пыль газоочистки стальная незагрязненная завода ОАО «Трансмаш» не токсична и может быть использована в качестве компонента магнитосорбентов. На основании приказа Минприроды России «Об утверждении критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» №536 от 4.12.2014 г., отход относится к V классу опасности.

Технический результат заключается в получении магнитосорбента, имеющего высокую активность в магнитном поле, с высокими эксплуатационными характеристиками, который способен быстро и эффективно ( $\Xi=98-100\%$ ) удалять разливы нефти и нефтепродукты с поверхности воды при использовании магнитного устройства.

Магнитосорбент (МС) представляет собой пористую матрицу на основе шелухи целлюлозосодержащих отходов растениеводства с размерами пор 0,5-1,3 мм с распределенной в ней пылью газоочистки стальной незагрязненной с размером частиц 5-10 мкм, как на внешней поверхности матрицы, так и в ее порах. В качестве связующего применяли парафин косметический ГОСТ 23683 от 1989 г. В качестве шелухи целлюлозосодержащих отходов растениеводства применяли шелуху подсолнечника.

Существенным отличием предлагаемого магнитосорбента является тот факт, что он содержит в своем составе пыль газоочистки стальную, которая эффективно взаимодействует с магнитами, а именно притягивается к ним.

Выбор шелухи подсолнечника, как наполнителя, обусловлен ее плавучестью, высокой пористостью и гидрофобностью вследствие наличия в ее структуре природных восков.

Выбор парафина, как связующего, обусловлен его физико-химическими свойствами: плотность 0,880-0,915 г/см<sup>3</sup> (при 15°C) меньше плотности воды, гидрофобность, инертность к большинству химических реагентов, нерастворимость в воде, температура плавления в диапазоне 45-65°C. Это вещество белого цвета с молекулярной массой 300-450, в расплавленном виде обладающее низкой вязкостью, получают главным образом из нефти.

Сущность изобретения поясняется чертежами, где:

на фиг. 1 приведена принципиальная технологическая схема изготовления магнитосорбента, где: 1, 2 - накопители отходов; 3- мельница; 4 - экструдер; 5 - дозаторы;

6 - дробилка;

на фиг. 2 изображено определение угла смачивания сорбентов;

на фиг. 3 изображено определение олеофильности сорбентов;

на фиг. 4 изображен процесс очистки загрязненной воды от машинного масла: а - вода, загрязненная НП; б - вода, загрязненная МС; в - МС, собранный магнитом; г - очищенная вода.

Разработанный композиционный магнитосорбент для удаления нефти, нефтепродуктов и масел с поверхности воды, представляет собой пористую матрицу на основе шелухи целлюлозосодержащих отходов растениеводства с размерами пор 0,5-1,3 мм. Дополнительно содержит пыль газоочистки стальную незагрязненную с размером частиц 5-10 мкм, распределенную в шелухе как на внешней поверхности матрицы, так и в ее порах, при следующем соотношении ингредиентов, масс. %: тонкоизмельченная шелуха подсолнечника 35-50, пыль газоочистки стальная незагрязненная 25-40, связующее - парафин 10-40.

Ниже приводятся примеры изготовления и использования магнитосорбентов.

Пример 1. Для изготовления сорбционных материалов отходы пыли газоочистки стальной незагрязненной в количестве 50 г направляли в экструдер, где смешивали с предварительно расплавленным (45-60°C) парафином, взятым в количестве 50 г. После смешения гомогенную смесь с парафином охлаждали до застывания, а затем измельчали (фиг. 1). Полученные материалы представляют собой мелкодисперсный порошок или могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 0,5-3,0 мм (КСМ - 1).

Пример 2. Для изготовления сорбционных материалов шелуху подсолнечника измельчали в мельнице в течение 40-60 мин. для получения частиц дисперсностью 0,5-1,3 мм. Далее в экструдере тщательно смешивали 50 г предварительно измельченной ШП и 50 г предварительно расплавленного (45-60°C) парафина. После смешения полученную гомогенную смесь с парафином охлаждали до застывания, а затем измельчали (рис. 1). Полученные материалы представляют собой мелкодисперсный порошок или могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 0,5-3,0 мм (КСМ - 2).

Пример 3. Шелуху подсолнечника измельчали в мельнице в течение 40-60 мин. для получения частиц дисперсностью 0,5-1,3 мм. Далее в экструдере тщательно смешивали 40 г предварительно измельченной ШП с 40 г ПГСН и 20 г предварительно расплавленного (45-60°C) парафина. После смешения полученную гомогенную смесь с парафином охлаждали до застывания, а затем измельчали (фиг. 1). Полученные материалы представляют собой мелкодисперсный порошок или могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 0,5-3,0 мм (КСМ - 3).

Пример 4. Шелуху подсолнечника измельчали в мельнице для получения частиц дисперсностью 0,5-1,3 мм. Далее в экструдере тщательно смешивали 35 г предварительно измельченной ШП с 35 г ПГСН и 30 г предварительно расплавленного (45-60°C) парафина. После смешения гомогенную смесь с парафином охлаждали до застывания, а затем измельчали (фиг. 1). Полученные материалы представляют собой мелкодисперсный порошок или могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 0,5-3,0 мм (КСМ-4).

Пример 5. Шелуху подсолнечника измельчали в мельнице в течение 40-60 мин. для получения частиц дисперсностью 0,5-1,3 мм. Далее в экструдере тщательно смешивали 45 г предварительно измельченной ШП с 30 г ПГСН и 25 г предварительно расплавленного (45-60°C) парафина. После смешения гомогенную смесь с парафином охлаждали до застывания, а затем измельчали (фиг. 1). Полученные материалы

представляют собой мелкодисперсный порошок или могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 0,5-3,0 мм (КСМ-5).

Пример 6. Шелуху подсолнечника измельчали в мельнице в течение 40- 60 мин. для получения частиц дисперсностью 0,5-1,3 мм. Далее в экструдере тщательно смешивали 50 г предварительно измельченной ШП с 25 г ПГСН и 25 г предварительно расплавленного (45-60°C) парафина. После смешения гомогенную смесь с парафином охлаждали до застывания, а затем измельчали (фиг. 1). Полученные материалы представляют собой мелкодисперсный порошок или могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 0,5-3,0 мм (КСМ-6).

Пример 7. Шелуху подсолнечника измельчали в мельнице в течение 40- 60 мин. для получения частиц дисперсностью 0,5-1,3 мм. Далее в экструдере тщательно смешивали 40 г предварительно измельченной ШП с 30 г ПГСН и 30 г предварительно расплавленного (45-60°C) парафина. После смешения гомогенную смесь с парафином охлаждали до застывания, а затем измельчали (фиг. 1). Полученные материалы представляют собой мелкодисперсный порошок или могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 0,5-3,0 мм (КСМ-7).

Пример 8. Шелуху подсолнечника измельчали в мельнице в течение 40-60 мин. для получения частиц дисперсностью 0,5-1,3 мм. Далее в экструдере тщательно смешивали 20 г предварительно измельченной ШП с 50 г ПГСН и 30 г предварительно расплавленного (45-60°C) парафина. После смешения гомогенную смесь с парафином охлаждали до застывания, а затем измельчали (фиг. 1). Полученные материалы представляют собой мелкодисперсный порошок или могут быть выполнены в виде хлопьев или гранул с размером 0,5-3,0 мм (КСМ-8).

Составы испытанных магнитосорбентов представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Составы магнитосорбентов (масс. %)

Компоненты КСМ	КСМ-1	КСМ-2	КСМ-3	КСМ-4	КСМ-5	КСМ-6	КСМ-7	КСМ-8
ПГСН	50	0	40	35	30	25	30	50
ШП	0	50	40	35	45	50	40	20
Пар	50	50	20	30	25	25	30	30

Полученные КСМ проверяли на плавучесть, водопоглощение, гидрофобность, олеофильность и нефтеемкость (табл. 3-7). Плавучесть магнитосорбентов определяли по методу, описанному для нефтяных сорбентов [Каменщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Кшенщиков, Е.И. Богомольный. - М. - Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. - С. 78-81].

В стаканы, объемом 50 мл, наливали 25 мл дистиллированной воды. Затем помещали в 16 стаканов (по два для каждого состава) по 0,5 г магнитосорбента. Продолжительность эксперимента составила 96 часов. Плавучесть материалов определяли каждые 24 ч. Полученные данные по плавучести сорбентов представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты эксперимента по изучению плавучести (%) КСМ (доверительный интервал 95 %)

t, часы	Магнитосорбенты							
	КСМ-1	КСМ-2	КСМ-3	КСМ-4	КСМ-5	КСМ-6	КСМ-7	КСМ-8
24	92	100	98	98	99	94	98	97
48	92	100	97	96	98	92	98	94
72	90	100	96	94	98	91	97	92
96	87	100	92	91	97	89	96	90

Благодаря гидрофобности парафина, магнитосорбенты оставались на поверхности воды, что позволяет создать необходимый резерв времени для ликвидации аварийных разливов нефти и ее продуктов, а затем извлечения сорбента с поглощенным поллютантом.

5 Для определения водопоглощения КСМ в стаканы, объемом 50 мл наливали по 25 мл дистиллированной воды и помещали сорбенты массой 1 г ( $m_c \sim 1$  г). Эксперимент выполняли с использованием магнитной мешалки для достижения эффекта движения воды в водоеме. Время нахождения сорбента в воде составило 15 минут ( $t_c = 15$  мин).  
10 После этого сорбенты взвешивали на аналитических весах для установления количества поглощенной ими воды ( $m_{\text{сорб.}}$ ).

Расчет количества воды, поглощенной сорбентами определяли по уравнению 1 [Долбня И.В., Татаринцева Е.А., Козьмич К.В., Ольшанская Л.Н. Современные методы анализа и средства измерения сорбционных свойств магнитосорбентов. Стандартные образцы. Т. 13, №1, 2017. - С. 43-55]:  
15

$$\text{ВП} = \frac{m_{\text{сорб.}} - m_c}{m_c}, \quad (1)$$

где  $m_c$  - начальная масса сухого сорбента, г;  $m_{\text{сорб.}}$  - масса сорбента с поглощенной  
20 водой, г.

Полученные данные по водопоглощению сорбентов представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Водопоглощение сорбционных материалов (доверительный интервал 95 %)

КСМ	КСМ-1	КСМ-2	КСМ-3	КСМ-4	КСМ-5	КСМ-6	КСМ-7	КСМ-8
$m_c, \text{ г}$	1,004	1,001	1,007	1,003	1,002	1,010	1,004	1,002
$m_{\text{сорб.}}, \text{ г}$	1,110	1,320	1,201	1,172	1,205	1,320	1,291	1,119
ВП, г/г	0,106	0,317	0,193	0,168	0,203	0,307	0,286	0,117

30 На основании проведенного эксперимента можно сделать вывод, что сорбенты №1, 4 и 8 показали наименьшее водопоглощение, по сравнению с другими сорбентами, что указывает на их высокую гидрофобность.

Для определения нефтеемкости (табл. 5) сорбционные материалы с известной массой ( $m_c = 0,5$  г) помещали в упаковку из капрона и опускали в нефтепродукт (отработанное машинное масло), выдерживали в течение заданного времени (5 мин). Затем тару подвешивали на 10-15 мин. для полного удаления избыточного (несорбированного) количества нефтепродукта. Такой же эксперимент проводили без сорбента. Эксперименты проводили в 3-х параллельных сериях. Определяли массу упаковки с сорбентами и поглощенным нефтепродуктом (маслом) и массу упаковки с маслом без образцов магнитосорбентов.  
40

Определение нефтеемкости (НЕ, г/г) исследуемых сорбентов проводили по уравнению 2 [Долбня И.В., Татаринцева Е.А., Козьмич К.В., Ольшанская Л.Н. Современные методы анализа и средства измерения сорбционных свойств магнитосорбентов. Стандартные образцы. Т. 13, №1, 2017. - С. 43-55]:

$$\text{НЕ} = \frac{m_{\text{сорб.}} - m_c - m_0}{m_c}, \quad (2)$$

где  $m_{\text{сорб.}}$  - масса сорбента и капроновой упаковки с поглощенным нефтепродуктом,

г;  $m_c$  - начальная масса сухого сорбента, г;  $m_0$  - масса капроновой упаковки без образца, пропитанного нефтью, г.

Таблица 5 - Данные по нефтеемкости КСМ (доверительный интервал 95 %)

Сорбенты / t, мин	5	10	15	20	30	40
КСМ -1	1,140	1,176	1,313	1,627	2,334	2,270
КСМ -2	1,286	1,484	1,570	1,692	2,266	2,341
КСМ -3	2,021	2,108	2,254	2,331	2,432	2,654
КСМ - 4	2,032	2,347	2,797	2,750	2,821	2,804
КСМ - 5	2,138	2,354	2,895	2,920	2,942	3,124
КСМ - 6	2,151	2,322	2,796	2,850	2,925	2,987
КСМ - 7	2,054	2,345	2,646	2,742	2,884	2,942
КСМ - 8	1,544	1,672	1,995	2,613	2,530	2,746

Лучшие параметры показали магнитосорбенты КСМ-5...КСМ-7 Смачиваемость сорбционных материалов представляет собой основную характеристику гидрофобных (или гидрофильных) материалов. По этому параметру судят о степени гидрофобизации сорбентов [Долбня И.В., Татаринцева Е.А., Козьмич К.В., Ольшанская Л.Н.

Современные методы анализа и средства измерения сорбционных свойств магнитосорбентов. Стандартные образцы. Т. 13, №1, 2017. - С. 43-55].

Результаты по смачиваемости исследуемых сорбционных материалов получены при измерении краевых углов сидящей капли, образуемой на поверхности сорбента. При этом каплю воды, или отработанное машинное масло или нефть, наносили на уплотненный слой сорбента, фотографировали и по ее профилю определяли величину краевого угла смачивания (фиг. 2, табл. 6).

Таблица 6 – Измеренные краевые углы смачивания воды КСМ (доверительный интервал 95 %)

Магнито-сорбенты	КСМ-1	КСМ-2	КСМ-3	КСМ-4	КСМ-5	КСМ-6	КСМ-7	КСМ-8
Угол смачивания, градусы	124	130	115	114	119	108	128	132

Для КСМ краевые углы смачивания воды составили 108°-132°, что больше 90° и указывает на гидрофобность сорбентов.

В аналогичных экспериментах отработанное машинное масло и нефть практически сразу впитывались магнитосорбентами, не образуя сидящей капли, что свидетельствует об их олеофильности (фиг. 3).

Наибольший интерес для магнитных сорбентов представляют исследования сорбции Н и НП с поверхности воды. Известно, что поглощение нефтепродуктов адсорбентом является сложным физико-химическим процессом и включает в себя такие явления, как собственно адсорбция, адгезия, капиллярные явления, заполнение межзеренных пространств.

Для установления влияния толщины пленки нефти и нефтепродуктов на величины сорбционной емкости проводили по поверхности воды разлив 1 - 4 г нефти или отработанного машинного масла, как показано на фиг. 4а.

Затем насыпали магнитосорбент с избытком (фиг. 4б) и фиксировали его массу. Выдерживали время сорбции в течение 7 мин. Затем сорбент, насыщенный нефтью или нефтепродуктами, собирали с помощью постоянного неодимового магнита Nd-Fe-B

класса N38 формулы  $Nd_2Fe_{14}B$  размером 50×30 мм, осевой (аксиальной) намагниченности, с силой на отрыв 100,59 кгс и весом 456,5 г в полиэтиленовой пленке (фиг. 4в). Результат эксперимента можно наблюдать на фиг. 4 г, вода очищена практически полностью на 99,8%.

5 Адсорбент, пропитанный маслом (нефтью), начинает реагировать на магнитное поле, создаваемое магнитом на расстоянии 8-10 см. Магнит с пленкой, примагниченным сорбентом с Н (НП) аккуратно переносили в следующий полиэтиленовый пакет и взвешивали на весах (исключая вес пленки, адсорбента и магнита) и определяли количество извлеченной нефти с водной поверхности. Эксперимент проводили в 2-х  
10 параллельных сериях. Полученные усредненные данные по нефтеемкости КСМ машинного масла «Motul» и нефти представлены в табл. 7.

Таблица 7 - Нефтеемкость (НЕ, г/г) для КСМ по маслу «Motul» (числитель) и по нефти (знаменатель) (доверительный интервал 94 %)

Толщина пленки, мм	КСМ - 1	КСМ - 2	КСМ - 3	КСМ - 4	КСМ - 5	КСМ - 6	КСМ - 7	КСМ - 8
0,5	1,8 / 2,2	1,6 / 2,5	2,3 / 2,5	2,4 / 2,6	3,1 / 3,5	2,1 / 2,3	2,2 / 2,3	2,1 / 2,3
1,5	4,0 / 5,3	3,9 / 5,6	4,1 / 5,8	4,4 / 5,9	4,3 / 6,0	3,7 / 5,0	4,1 / 5,5	3,5 / 5,5
2,5	6,3 / 7,1	5,2 / 7,2	6,6 / 7,4	6,7 / 7,7	6,4 / 7,7	6,4 / 7,1	6,4 / 7,8	6,7 / 7,4
3,5	9,6 / 9,8	8,3 / 10,3	10,6 / 11,0	11,1 / 11,3	10,7 / 10,9	10,2 / 10,6	10,1 / 11,2	10,5 / 11,2

Следует отметить, что КСМ - 1 и КСМ - 2, в составе которых отсутствует один из компонентов (ПГСН или ШП) в композиционных составах, показали более низкие параметры в сравнении с магнитосорбентами, в которых присутствуют все три составляющих компонента (ПГСН, ШП и Пар). То есть наблюдается выраженный синергетический эффект улучшения параметров сорбентов по нефтеемкости, плавучести, углам смачивания и др. (см. КСМ-3 - КСМ-8).

Сравнительные результаты эффективности магнитосорбентов представлены в табл.8.

Таблица 8 - Сравнительные результаты эффективности сорбентов

№	Сорбент	Масса, г	Нефтеемкость, г/г	Удельная поверхность, $S_{уд.}, м^2/г$	Эффективность извлечения нефтепродуктов, %	Эффективность извлечения масла, %
1	масс. %: хлопкосодержащий пух 20-30, шелуха пшеницы 80-70 <b>(Прототип)</b>	1	-	-	98,9 - 99,2	-
2	масс. %: ПГСН 25-40; ШП 35-50; Пар 10 - 40	1	2,8 - 3,1	6,3-7,1	99,8	99

#### (57) Формула изобретения

45 Композиционный магнитосорбент для удаления нефти, нефтепродуктов и масел с поверхности воды, представляющий собой пористую матрицу на основе шелухи целлюлозосодержащих отходов растениеводства с размерами пор 0,5-1,3 мм, отличающийся тем, что он дополнительно содержит пыль газоочистки стальную

незагрязненную с размером частиц 5-10 мкм, распределенную в шелухе как на внешней поверхности матрицы, так и в ее порах, при этом тонкоизмельченная шелуха подсолнечника составляет 35-50 мас.%, пыль газоочистки стальная незагрязненная - 25-40 мас.% и связующее парафин - 10-40 мас.%.

5

10

15

20

25

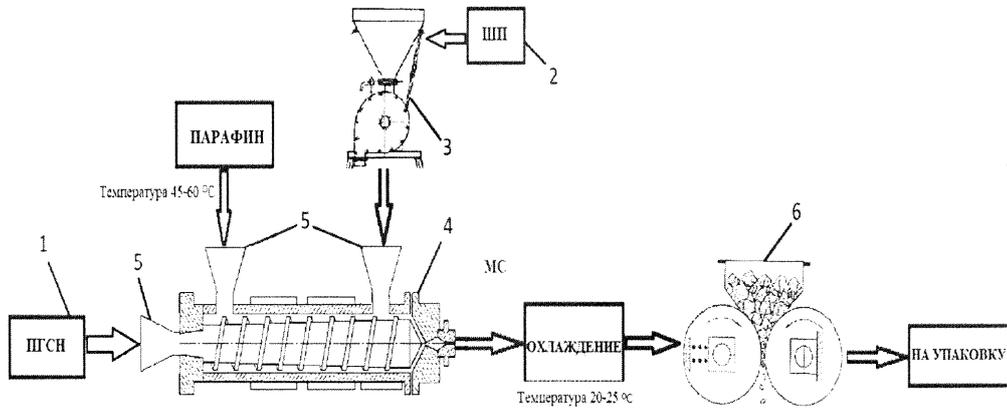
30

35

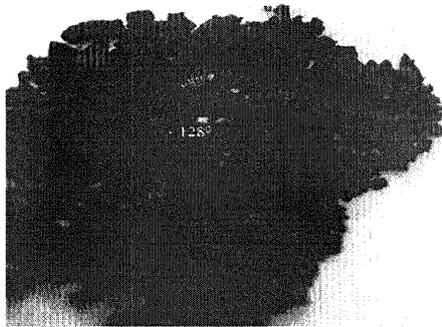
40

45

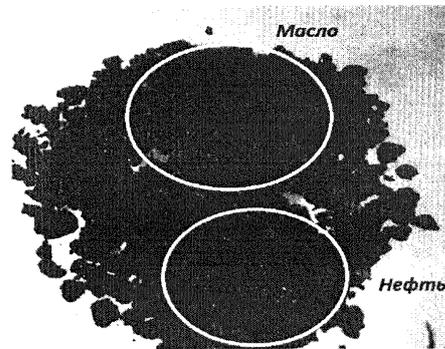
1



Фиг. 1

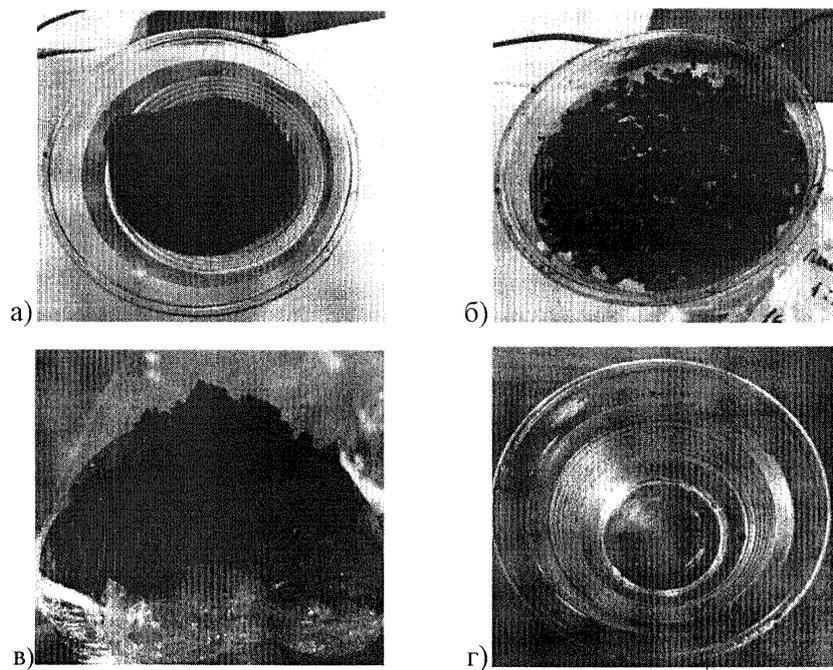


Фиг. 2



Фиг. 3

2



Фиг. 4