



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 290 055**

(51) Int. Cl.:

C09K 3/32 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00972558 .1**

(86) Fecha de presentación : **19.07.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1303572**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2003**

(54) Título: **Material compuesto basado en materiales inorgánicos poroso y magnético usado como absorbente para limpiar el agua y el medio ambiente de un vertido de petróleo.**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

(73) Titular/es: **Ecomag Technologies Limited**
1-1A Heroes Street
1105 Nicosia, CY

(72) Inventor/es:
Christodoulou, Neofytou Christodoulos

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 290 055 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto basado en materiales inorgánicos poroso y magnético usado como absorbente para limpiar el agua y el medio ambiente de un vertido de petróleo.

1. Introducción

Hasta la actualidad, los métodos usados para la limpieza de vertidos de petróleo son métodos mecánicos y químicos.

Los métodos mecánicos emplean barreras que rodean el vertido de petróleo y bombas especiales y formadores de espuma para recoger la masa del petróleo. Este método es complicado, requiere tiempo y es ineficaz. Aunque puede ayudar a retirar una parte principal del petróleo, todavía una gran parte permanece en la superficie de las aguas, que cuando alcanzan la costa provocan una contaminación del medio ambiente irreparable. Para retirar el resto del petróleo, son usados materiales absorbentes especiales (habitualmente basados en polipropileno). Estos materiales son buenos pero son difíciles de aplicar sobre el vertido de petróleo y es difícil recuperarlos del agua. También, son bastante caros.

Los métodos químicos emplean la pulverización de dispersantes químicos o detergentes con el fin de deshacer el vertido de petróleo en forma de gotas muy pequeñas que se hunden en la masa de agua y que “se espera” que sean biodegradables en un tiempo que podría ser de meses o años. Habitualmente, los componentes pesados del petróleo se hunden en el fondo de las aguas provocando una contaminación marina permanente. Las desventajas del uso de los métodos químicos son que el petróleo esencialmente permanece y contamina las aguas durante periodos prolongados, provocando daños impredecibles al medio ambiente y a los sistemas ecológicos alrededor de la contaminación. Además, los productos químicos usados pueden ser considerados un contaminante adicional.

Otras técnicas, como la combustión *in situ* del petróleo, pueden provocar otros problemas de contaminación atmosférica (SO₂, CO, CO₂, C, etc.). También, los constituyentes pesados del petróleo se consolidan y se hunden en el fondo de las aguas, provocando una contaminación permanente.

Como consecuencia de la eficacia parcial de los métodos mecánicos existentes, y la eficacia parcial y la carga de la contaminación por los métodos químicos, las aguas están siendo cada día más contaminadas, y hay una necesidad urgente de desarrollar nuevos materiales absorbentes eficaces y métodos para combatir los vertidos de petróleo.

Con el fin de minimizar la contaminación de los vertidos de petróleo, hay que separar físicamente casi la totalidad de la cantidad (aproximadamente el 100%) del petróleo de las aguas. Esto tiene que ser hecho de una forma eficaz y económica, lo que requiere nuevos materiales y nuevos métodos de recuperación.

El documento US 5.603.983 describe materiales de matrices inorgánicas porosas que tienen un revestimiento magnético y membranas porosas de estos materiales.

El documento US 5.035.804 describe el uso de perlita expandida en la supresión de petróleo del agua.

La presente invención proporciona un material compuesto en forma de partículas para absorber el petróleo de vertidos de petróleo, en el que el material comprende un componente mineral poroso de baja densidad y un componente magnético en una cantidad suficiente para hacer que el material en forma de partículas pueda ser magnéticamente recuperable de un vertido de petróleo, estando caracterizado el material por una densidad aparente de 323 kg/m³ a 25 kg/m³.

Entre otros usos, es descrito el uso de estas membranas para la supresión de hidrocarburos del agua residual.

Este material en forma de partículas puede ser fácilmente aplicado al vertido de petróleo, y absorbe inmediatamente el petróleo formando una mezcla flotante cohesiva de petróleo atrapado en los poros del material sólido, que puede ser separado de las aguas y del medio ambiente mediante una separación magnética. Por ejemplo se puede usar un electroimán o cualquier sistema magnético que esté a una corta distancia o en contacto con la mezcla, la cual es elevada y almacenada en un recipiente o en un contenedor de almacenamiento. Pueden ser usados también otros métodos mecánicos, por ejemplo, “pescar” la mezcla en redes.

Una realización preferida del nuevo material es denominada en la presente memoria descriptiva “EcoMag” y ha sido desarrollado para exhibir las siguientes propiedades:

1) Está químicamente basado en materiales inorgánicos (no copolímeros ni otros materiales orgánicos) que son inertes respecto al medio ambiente (aguas, terrenos, aire) y son constituyentes comunes de la tierra.

2) Es poroso con el fin de absorber y atrapar el petróleo.

3) Es magnético con el fin de ser atraído por un imán (electroimán o imán permanente) y para ser capaz de ser separado por medios magnéticos.

ES 2 290 055 T3

4) Es por sí mismo oleofílico (sin el uso de tensioactivos) con el fin de atraer el petróleo absorbido.

5) Es muy ligero con el fin de que, incluso después de absorber el petróleo, flote sobre la superficie de las aguas.

6) El material es habitualmente usado en forma de partículas, que se atraen magnéticamente unas a otras (el grado de atracción magnética puede ser controlado). Por lo tanto, después de absorber el petróleo, las partículas “magnéticamente conectadas” forman mezclas cohesivas de “islotas flotantes” que evitan la extensión del vertido de petróleo y retienen su tamaño.

7) Mediante la aplicación del material al crudo de petróleo, absorbe el crudo de petróleo y retiene los componentes más pesados. Por lo tanto, a medida que se produce la evaporación natural de los componentes más ligeros del crudo, se evita que los componentes más pesados (asfalto) se hundan en el fondo del mar, un acontecimiento que provoca una contaminación marina irrecuperable.

8) El petróleo puede ser recuperado de la mezcla por centrifugación o mediante extracción con disolventes.

9) La mezcla de material-petróleo puede ser dirigida para una combustión, por ejemplo en industrias cementeras, permaneciendo el material sólido como una ceniza inorgánica que puede participar conjuntamente en el producto de cemento final o puede ser desechada en los campos (es inerte para la tierra).

10) El material puede ser producido y aplicado al vertido de petróleo *in situ*, por ejemplo, en el recipiente que combate el vertido de petróleo.

11) El coste del material es muy bajo debido al bajo coste de las materias primas y el coste de fabricación.

Es de destacar que un material denominado “CleanMag”, con propiedades de absorción y magnéticas y similares, es descrito en el documento WO 98/17387. Sin embargo, hay una tremenda diferencia entre “CleanMag” y “EcoMag”. Los componentes porosos principales de “CleanMag” que absorben el petróleo son copolímeros orgánicos, mientras que el componente poroso principal de “EcoMag” es una materia inorgánica. Por lo tanto, sus componentes principales que absorben el petróleo son materiales completamente diferentes. También, difieren completamente en su procedimiento de producción. Con el fin de producir “EcoMag” son necesarias temperaturas por encima de 800°C. A estas temperaturas, el “CleanMag” se funde y deteriora irreversiblemente por combustión debido a sus componentes orgánicos. Por lo tanto, los dos materiales son completamente diferentes.

Aunque ambos materiales (CleanMag y EcoMag) pueden ser usados para aplicaciones similares (limpieza de vertidos de petróleo mediante separación magnética), las composiciones de los materiales y el procedimiento de producción de los dos materiales (“CleanMag” y “EcoMag”) son diferentes. También, un mérito principal de “EcoMag” es que su coste final es mucho menor que el de “CleanMag” debido al coste muy inferior de las materias primas y a la simplicidad y el coste barato de producción. También, la naturaleza orgánica de “CleanMag” plantea problemas de desecho (o de contaminación atmosférica si es quemado), mientras que “EcoMag” es favorable para el medio ambiente porque sus componentes son constituyentes inorgánicos de la tierra.

En otro aspecto, la invención proporciona un método para preparar un material compuesto expandido en forma de partículas para absorber petróleo de vertidos de petróleo, en que el método comprende calentar súbitamente un material precursor que comprende perlita sin expandir y un componente magnético, en una cantidad suficiente para hacer que el material compuesto expandido en forma de partícula resultante sea magnéticamente recuperable del vertido de petróleo, y que tiene una densidad aparente de 323 kg/m³ a 25 kg/m³.

2. El producto final “EcoMag”

EcoMag es un material compuesto de base inorgánica que consiste en un componente de matriz porosa y un componente de material magnético.

2.1 Componente de matriz porosa

El material de matriz porosa es químicamente inorgánico y consiste en diversos metales (cilicio, aluminio, potasio, sodio, hierro, calcio, magnesio y otros restos metálicos) en la forma de óxidos/silicatos puros y/o en la forma de mezclas óxidos/silicatos, en un estado cristalino y/o amorfo.

La fracción de porosidad $\left(\frac{\text{volumen de huecos}}{\text{vol. de huecos} + \text{vol. de sólidos}} \right)$ de la matriz porosa puede ser estimada mediante la fórmula

$$\text{fracción de porosidad} = \left(1 - \frac{d_p}{d_s} \right)$$

ES 2 290 055 T3

en la cual d_p es la densidad aparente $\left(\frac{\text{masa de sólidos}}{\text{volumen de (sólidos + huecos)}} \right)$ de la matriz porosa y d_s es la densidad de la masa $\left(\frac{\text{masa de sólidos}}{\text{volumen de sólidos}} \right)$ de la matriz (matriz exenta de poros).

La densidad de la masa de la matriz (d_s) es habitualmente entre 200 kg/m³ y 2500 kg/m³.

La matriz porosa se considera que es el único componente de EcoMag que absorbe el petróleo. El componente de material magnético puede absorber pequeñas cantidades de petróleo, pero son considerablemente menores que las de la matriz porosa. Se puede mostrar que la "capacidad de absorción" de la matriz porosa puede ser calculada a partir de la fórmula:

$$M_v = \frac{\text{Volumen de petróleo}}{\text{Masa de matriz porosa}} = \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s} \right),$$

$$M_m = \frac{\text{Masa de petróleo}}{\text{Masa de matriz porosa}} = d_o \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s} \right),$$

en la que d_o es la densidad del petróleo.

Suponiendo que $d_s = 2100$ kg/m³, $d_p = 100$ kg/m³ y $d_o = 800$ kg/m³, la "capacidad de absorción" (M_v) se estima que es de $9,5 \times 10^3$ m³/kg o 9,5 litros de petróleo por 1 kg de matriz porosa. La "capacidad de absorción" (M_m) se estima también que es de 7,6 kg de petróleo por 1 kg de matriz porosa. Si $d_p = 200$ kg/m³, la "capacidad de absorción" se estima que es $M_v = 4,5$ litros y $M_m = 3,6$ kg de petróleo por 1 kg de matriz porosa.

Hay un límite superior práctico para la densidad aparente de la matriz porosa (d_p) si va a ser usada para la limpieza de vertidos de petróleo sobre aguas. El material poroso (sin ningún material magnético) junto con el petróleo absorbido tiene que flotar y, por lo tanto, la densidad de la mezcla (matriz porosa + petróleo) tiene que ser menor que la del agua (aproximadamente 1000 kg/m³). Con el fin de cumplir este "criterio de flotación" se puede mostrar que el límite superior de la densidad aparente de la matriz prosa debe ser:

$$d_p = \frac{1000 - d_o}{1 - \frac{d_o}{d_s}}$$

Para una densidad del petróleo $d_o = 800$ kg/m³ y una densidad de la masa de la matriz $d_s = 2100$ kg/m³, el límite superior para la densidad aparente de la matriz porosa se estima que es $d_p = 323$ kg/m³.

Para petróleos pesados, con $d_o = 950$ kg/m³ y d_s entre 2000-2500 kg/m³, el límite superior de la d_p deber ser 95-80 kg/m³ consecuentemente.

Por lo tanto, es deseable que la densidad aparente (d_p) de la matriz porosa sea tan baja como sea posible. En la practica, se encontró que la densidad aparente (d_p) más baja que puede ser conseguida es de 25 kg/m³, debido a las limitaciones de tratamiento.

Los poros de la matriz porosa son de tipo de celda abierta con el fin de absorber el petróleo. La presencia de algunos poros de tipos de celda cerrada no es un obstáculo para las propiedades absorbentes del producto final. Los tamaños de los poros son preferentemente entre 1×10^{-9} m y 3×10^{-3} m. Habitualmente, hay una distribución amplia de los tamaños de poros que no afecta gravemente a las propiedades de absorción de la matriz porosa. El problema surge solamente cuando esta distribución es desplazada hasta los tamaños superiores de los poros (3×10^{-3} m). Los problemas en este caso están relacionados con el hecho de que el petróleo absorbido no es fuertemente atrapado en los poros y puede comenzar a chorrear fuera de la matriz porosa, lo que es un acontecimiento no deseable.

La matriz porosa es producida en la forma de partículas porosas con un tamaño de partículas preferentemente entre $0,2 \times 10^{-3}$ m y 20×10^{-3} m de diámetro medio (suponiendo partículas aproximadamente esféricas). La forma de las partículas puede ser irregular (cualquier forma) y no es importante para las propiedades absorbentes finales de EcoMag.

2.2 Componente del material magnético

El material magnético, usado para formar el material compuesto junto con la matriz porosa, es necesario que sea ferromagnético y/o ferrimagnético al menos en el intervalo de temperaturas de -30°C a 50°C. En términos prácticos, esto significa que es necesario que el material magnético sea atraído por un campo magnético al menos en el intervalo de temperaturas de -30°C a 50°C, condiciones de temperaturas que pueden ser encontradas para luchar contra los vertidos de petróleo. Es posible también que el material magnético pueda ser atraído en otras temperaturas fuera de este intervalo. Los materiales magnéticos que no sean ferromagnético y/o ferrimagnéticos en el intervalo de temperaturas de -30°C a 50°C son excluidos.

Los materiales magnéticos adecuados para estos fines son hierro (Fe) metálico y/o aleaciones de hierro (que contienen al menos 50% en peso de Fe), óxidos de hierro (II) (FeO_x , x es aproximadamente 1), óxidos de hierro (III) (γ - Fe_2O_3 maghemita, α - Fe_2O_3 hematita), hidróxidos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ o $\text{Fe}(\text{OH})_3$), Fe_3O_4 magnetita, ferritas (como Sr-ferrita y Ba-ferrita), otras aleaciones metálicas basadas en hierro, cobalto y níquel (como aleaciones de RE-Fe(Co, Ni)-B(C), RE Co(Fe, Ni), en las que RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Dy, Tb, Gd, Eu, Yb, Ho). Desde el punto de vista del coste final, las más adecuadas son Fe, γ - Fe_2O_3 maghemita, Fe_3O_4 magnetita, Sr-ferrita, otras ferritas y/o mezclas de las mismas. Las aleaciones metálicas magnéticas que contienen metales RE pueden ser usadas solamente en ocasiones especiales, cuando el coste es un aspecto importante.

El material magnético es usado en la forma de partículas con tamaños de partículas ente 1×10^{-9} m a 10×10^{-3} m de diámetro medio (suponiendo partículas aproximadamente esféricas). La forma de las partículas puede ser irregular (cualquier forma) y no es importante para las propiedades absorbentes y magnéticas finales de EcoMag. El material magnético habitualmente tiene una porosidad muy baja (aproximadamente exento de poros).

Las propiedades magnéticas de diversos materiales magnéticos adecuados se recogen en la Tabla 1. Se muestra que las temperaturas Curie (temperatura a la que un material pierde su magnetización) de estos materiales magnéticos están bastante por encima de la temperatura ambiente, con el fin de que sean de un uso práctico. La magnetización de saturación (M_s) junto con la magnetización remanente (M_r) proporcionan una medida de la "capacidad de separación magnética" de la mezcla (EcoMag + petróleo) mediante métodos de separación magnética. Esto es porque la fuerza de atracción magnética es aproximadamente proporcional la magnetización del material. El campo magnético coercitivo (H_c) junto con la magnetización remanente (M_r) proporcionan una medida del "grado de cohesión entre las partículas" de EcoMag. Las partículas de EcoMag que contienen materiales magnéticos con un H_c y M_r elevados se comportan como pequeños imanes permanentes que se atraen unos a otros, uniéndolos conjuntamente de una manera cohesiva.

TABLA 1

Propiedades de materiales magnéticos					
Materiales magnéticos	Magnetización de saturación M_s (emu/kg)	Magnetización remanente M_r (emu/kg)	Campo magnético coercitivo H_c (Oe)	Temperatura Curie T_c (°C)	Densidad d (kg/m ³)
Fe	2×10^5	0	0,00001-1	760	7870
γ - Fe_2O_3	$0,75 \times 10^5$	$0,01 \times 10^5$	1-100	685	4900
Fe_3O_4	$0,85 \times 10^5$	$0,01 \times 10^5$	10-300	585	5100
Sr-ferrita	$0,70 \times 10^5$	$0,65 \times 10^5$	200-5000	470	5200
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$1,7 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	1000-15000	310	7500

2.3 El material compuesto EcoMag

El material compuesto EcoMag consiste en partículas de matriz porosa y partículas de material magnético. Habitualmente, la apariencia de EcoMag es en la forma de una partícula de matriz porosa que porta una o más partículas de material magnético. EcoMag es de naturaleza oleofílica porque sus componentes principales (materiales de la matriz y magnéticos) son por sí mismos oleofílicos.

EcoMag puede estar caracterizado por su "capacidad de absorción", su "capacidad de separación magnética" y su "grado de cohesión". Los efectos del aumento de la concentración en % en peso del material magnético sobre EcoMag son:

- La "capacidad de absorción" de EcoMag cae debido a la disminución de la matriz porosa.

b) La “capacidad de separación magnética” de EcoMag por una parte cae debido al aumento de la densidad aparente de EcoMag y, por otra parte, aumenta debido a la mayor fuerza de atracción magnética inducida sobre EcoMag por el sistema de separación magnética.

- 5 c) El “grado de cohesión” de EcoMag aumenta debido a la mayor fuerza de atracción magnética inducida entre las partículas de EcoMag.

10 El componente de material magnético aumenta la densidad aparente de EcoMag. Hay un límite superior para la concentración en % en peso del material magnético, si EcoMag va a ser usado para la limpieza de vertidos de petróleo sobre aguas. Esto es debido al “criterio de flotación” que requiere que la densidad de EcoMag que porta el petróleo absorbido debe ser menor que la densidad del agua (1000 kg/m^3) con el fin de que flote. Si la densidad del material magnético (que se supone que está exento de poros) es d_m , el límite superior de la concentración en % en peso del material magnético (para la densidad global de “EcoMag + petróleo absorbido” sea menor que 1000 kg/m^3) puede ser estimada como sigue: suponiendo una concentración de % en peso del material magnético en EcoMag, entonces
15 (100% en peso) es el porcentaje en peso de matriz porosa en EcoMag. La “capacidad de absorción” (M_m) (peso de petróleo absorbido por kg de matriz porosa) de la matriz porosa se mostró anteriormente que es:

$$20 \quad M_m = d_o \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s} \right)$$

Para que se cumpla el “criterio de flotación”,

$$25 \quad \frac{\text{Masa de matriz porosa} + \text{masa de material magnético} + \text{masa de petróleo}}{\text{Volumen de material magnético} + \text{volumen aparente de matriz porosa}} < 100 \text{ kg/m}^3$$

30 Por lo tanto,

$$35 \quad \frac{100 + (100 - \% p) \times M_m}{\frac{\% p}{d_m} + \frac{(100 - \% p)}{d_p}} < 1000 \text{ kg/m}^3$$

40 o después de manipulaciones matemáticas, el límite superior de la concentración en % en peso del material magnético en EcoMag tiene que ser:

$$45 \quad \% p = \frac{\frac{1}{d_p} - \frac{d_o}{1000} \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s} \right) - \frac{1}{1000}}{\frac{1}{d_p} - \frac{d_o}{1000} \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s} \right) - \frac{1}{d_m}} \times 100\%$$

50 Por lo tanto, el % en peso del límite superior de material magnético depende de la densidad aparente de la matriz porosa (d_p), la densidad de la masa de la matriz (d_s), la densidad del material magnético (d_m) y la densidad del petróleo (d_o). Suponiendo una matriz porosa de $d_p = 100 \text{ kg/m}^3$ y $d_s = 2100 \text{ kg/m}^3$, un petróleo de $d_o = 800 \text{ kg/m}^3$ y un material magnético de $d_m = 5200 \text{ kg/m}^3$ (por ejemplo, para ferritas), el límite superior de % en peso para que el material magnético cumpla el “criterio de flotación” se estima que es 63,1% en peso. Si $d_p = 300 \text{ kg/m}^3$, este límite superior se convierte en 5,6% en peso.

55 El límite inferior de la concentración en % en peso del material magnético es determinando mediante la “capacidad de separación magnética” (MSA) deseada del EcoMag. Esto está reaccionado con el hecho de que el material magnético tiene que ser capaz de inducir (en presencia de un campo magnético del sistema de separación magnética) una fuerza atractiva capaz de elevar el peso de la mezcla de EcoMag con el petróleo absorbido. La “capacidad de absorción” de EcoMag puede se puede mostrar que es:

$$SC_v = \frac{\text{Volumen de petróleo}}{\text{Masa de EcoMag}} = (1 - \frac{\% p}{100}) (\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s})$$

$$SC_m = \frac{\text{Masa de petróleo}}{\text{Masa de EcoMag}} = d_o (1 - \frac{\% p}{100}) (\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s})$$

La “capacidad de separación magnética” (MSA) de EcoMag se define como la masa (peso) de la mezcla de “Eco-Mag + petróleo” respecto a la masa (peso) original de EcoMag y resulta ser:

$$MSA = [1 + d_o (1 - \frac{\% p}{100}) (\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s})]$$

El límite inferior de la concentración en % en peso del material magnético en EcoMag con el fin de cumplir el “criterio de MSA” tiene que ser:

$$\% p = [1 - \frac{MSA - 1}{d_o (\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s})}] \times 100\%$$

Por ejemplo, la concentración en % en peso del material magnético presente en EcoMag capaz de desarrollar una fuerza magnética atractiva al menos igual a MSA veces su peso original (MSA = 5), suponiendo un EcoMag con $d_p = 100 \text{ kg/m}^3$, $d_s = 2100 \text{ kg/m}^3$, densidad del petróleo $d_o = 800 \text{ kg/m}^3$ se estima que es 47,5% en peso. Si $d_p = 150 \text{ kg/m}^3$, este valor se convierte en 19,2% en peso.

Por lo tanto, la concentración en % en peso del material magnético en EcoMag está proporcionada por

$$\% p = \frac{\frac{1}{d_p} - \frac{d_o}{1000} (\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s}) - \frac{1}{1000}}{\frac{1}{d_p} - \frac{d_o}{1000} (\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s}) - \frac{1}{d_m}} \times 100\% \text{ (límite superior)}$$

con el fin de cumplir el “criterio de flotación” y por medio de

$$\% p = [1 - \frac{MSA - 1}{d_o (\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s})}] \times 100\% \text{ (límite inferior)}$$

con el fin de cumplir el “criterio de MSA”.

Para un sistema de separación magnética dado, la fuerza de atracción magnética por kg de EcoMag ($F [=] \text{ N/kg}$) es aproximadamente proporcional a la magnetización ($M [=] \text{ emu/kg}$) de las partículas de EcoMag: $F = kM$ en donde $K [=] \text{ N/emu}$ es una constante de proporcionalidad que depende mayoritariamente del sistema de separación magnético y puede ser determinada experimentalmente. La magnetización (M) de EcoMag es igual a la magnetización del material magnético en EcoMag: $M = \frac{\% p}{100} M_s$, en donde $M_s [=] \text{ emu/kg}$ es la magnetización de saturación del material magnético (véase la Tabla 1).

Por lo tanto, para que la fuerza sea capaz de elevar el peso de EcoMag, se puede escribir que $k \left(\frac{\% p}{100} M_s \right) = (MSA)g$, en donde g es la aceleración de la gravedad (de aproximadamente $9,8 \text{ N/kg}$). Combinando esta ecuación con MSA $= \left[1 + d_o \left(1 - \frac{\% p}{100} \right) \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s} \right) \right]$, se puede expresar el límite inferior de la concentración en % en peso del material magnético como:

$$\% p = \frac{1 + d_o \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s} \right)}{\frac{kM_s}{g} + d_o \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_s} \right)} \times 100\%,$$

en donde $g = 9,8 \text{ N/kg}$.

Por lo tanto, resulta claro que los materiales magnéticos con una magnetización de saturación (M_s) superior son capaces de desarrollar la misma fuerza en cantidades más pequeñas, y son necesarias concentraciones en % en peso más pequeñas de material magnético. A partir de la Tabla 1 se puede observar que el Fe ($M_s = 2 \times 10^5 \text{ emu/kg}$) puede ser usado en concentraciones más bajas que los otros materiales magnéticos, como los óxidos de hierro o ferritas. Para un sistema de separación magnética dado que $k = 1 \times 10^{-2} \text{ N/emu}$, EcoMag con $d_p = 100 \text{ kg/m}^3$, $d_s = 2100 \text{ kg/m}^3$, densidad del petróleo $d_o = 800 \text{ kg/m}^3$ y partículas de Fe ($M_s = 2 \times 10^5 \text{ emu/kg}$, $d_m = 7870 \text{ kg/m}^3$), el límite inferior para la concentración en % en peso del material magnético en EcoMag se estima que es 4,07%. Al mismo tiempo, la MSA es 8,31 y en límite superior estimado para la concentración en % en peso del material magnético en EcoMag es 61,3%. Si va a ser usada Sr-ferrita, ($M_s = 0,7 \times 10^5 \text{ emu/kg}$, $d_m = 5200 \text{ kg/m}^3$), el límite inferior para la concentración en % en peso del material magnético en EcoMag se estima que es 10,90%. Al mismo tiempo, la MSA es 7,79 y el límite superior estimado para la concentración en % en peso del material magnético en EcoMag es 63,1%.

Si el EcoMag va a ser usado en vertidos de petróleo formados sobre terrenos y/o otras superficies sólidas, no se tiene que cumplir ningún “criterio de flotación” y, por lo tanto, no hay ninguna limitación superior estricta para la concentración en % en peso del material magnético.

Otra propiedad importante de EcoMag es el “grado de cohesión” entre las partículas de EcoMag. Esto es una propiedad importante porque las partículas de EcoMag con el petróleo absorbido se atraen unas a otras formando grandes masa flotantes que resultarán menos móviles y se mantendrán sobre el petróleo, evitando la extensión del vertido del petróleo, especialmente cuando hay olas en el mar. La formación de grandes masas flotantes es deseable, al aumentar la capacidad de separación magnética y la eficacia del método de separación. El “grado de cohesión” depende de las propiedades magnéticas permanentes del material magnético utilizado en EcoMag. Las propiedades magnéticas permanentes del material magnético son a fuerza magnética coercitiva (H_c) y la magnetización remanente (M_r) (véase la Tabla 1). Las ferritas, como las Sr-ferritas, pueden proporcionar un “grado de cohesión” elevado mientras que las partículas de hierro que exhiben una MSA elevada no pueden proporcionar casi ninguna. Por lo tanto, una mezcla de ferrita y partículas de hierro podría proporcionar un “grado de cohesión” y una MSA razonables.

Otra consideración es el coste (“criterio del coste”) de los materiales magnéticos. Las ferritas son más caras que el hierro, que es más caro que la magnetita. Por lo tanto, puede ser deseable aumentar la MSA de EcoMag sustituyendo ferrita ($M_s = 0,7 \times 10^5 \text{ emu/kg}$) con magnetita ($M_s = 0, \times 10^5 \text{ emu/kg}$) en lugar de hierro.

Por lo tanto, las normas generales para usar el material magnético (tipo y concentración en % en peso) en EcoMag son las siguientes:

a) Usar la concentración más pequeña posible en % en peso de material magnético que cumpla el “criterio de MSA” y el “criterio de flotación” para un “grado de cohesión” deseable de EcoMag.

b) Usar la cantidad más pequeña (con respecto a magnetita e hierro) de ferritas si EcoMag va a ser usado en “mares de baja energía” (es necesario un bajo “grado de cohesión”) y la mayor cantidad en “mares de alta energía” (es necesario un elevado “gado de cohesión”), suponiendo que se cumplen el “criterio de MSA” y el “criterio de flotación”.

3. Materias primas y producción de EcoMag

3.1 materias primas

Las materias primas para preparar el producto final (EcoMag) se dividen en dos categorías:

- Las materias primas para el componente de la matriz porosa (esencialmente no magnético)
- Las materias primas para el componente del material magnético

3.1.1 Materias primas para el componente de la matriz porosa

Las materias primas para el componente de la matriz porosa de EcoMag son completamente de naturaleza inorgánica. Las propiedades físicas de las materias primas para el componente de la matriz porosa de EcoMag (producto final tratado) son casi completamente diferentes de las materias primas de partida (material sin tratar).

Las materias primas para el componente de la matriz porosa son óxidos/silicatos de metales de silicio (Si), aluminio (Al), potasio (K), sodio (Na), hierro (Fe), Calcio (Ca), Magnesio (Mg) y otros restos metálicos, en la forma de componentes puros y/o en la forma de mezclas tratadas y/o mezclas/minerales que se producen de forma natural (por ejemplo, silicatos/óxidos/carbonatos) en estado cristalino y/o amorfo. Las materias primas son mezcladas con una cantidad pequeña de agentes espumantes (habitualmente compuestos inorgánicos). En los casos en que se usen mezclas/minerales que se producen de forma natural como materias primas, los agentes espumantes existen de forma natural en las materias primas, habitualmente en la forma de agua (H₂O). El agente espumante es importante con el fin de favorecer la porosidad en el producto final.

El mejor candidato de materia prima para el componente de la matriz porosa es un material que se produce de forma natural conocido como perlita. La perlita no es una marca registrada, sino un término genérico para una roca vítrea silicosa que se produce de forma natural, procedente de la lava volcánica. La perlita es un mineral abundante que se produce en muchas partes del mundo y su precio es extremadamente bajo (normalmente, 40 dólares por tonelada). La perlita tiene la propiedad de que cuando es calentada hasta un punto adecuado en su intervalo de ablandamiento, se expande de cuatro a veinte veces desde su volumen original produciendo un material de matriz porosa (perlita expandida). Esta expansión es debida a la presencia de dos a seis por ciento de agua combinada (agente espumante) en la roca de perlita en bruto. Cuando es rápidamente calentada hasta valores superiores (870°C), la roca en bruto estalla de una manera similar a las palomitas de maíz cuando se evapora el agua y crea incontables burbujas diminutas (poros) que contribuyen al peso sorprendentemente ligero y a otras propiedades físicas excepcionales de la perlita expandida. Como la perlita es una forma de vidrio natural, es clasificada como químicamente inerte y tiene un pH de aproximadamente 7.

3.1.2 Materias primas para el componente de material magnético

Las materias primas para el componente de material magnético son hierro (Fe) metálico y/o otras aleaciones de hierro (que contienen al menos 50% en peso de Fe), óxidos de hierro (II) (FeO_x, x es aproximadamente 1), óxidos de hierro (III) (γ -Fe₂O₃ maghemita, α -Fe₂O₃ hematita), hidróxidos de hierro (Fe(OH)₂ o Fe(OH)₃), Fe₃O₄ magnetita, ferritas (como Sr-ferrita y Ba-ferrita), otras aleaciones metálicas basadas en hierro, cobalto y níquel (como aleaciones de RE-Fe(Co, Ni)-B(C), aleaciones de RE Co(Fe, Ni), en las que RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Dy, Tb, Gd, Eu, Yb, Ho). Desde el punto de vista del coste final, Fe, γ -Fe₂O₃ maghemita, Fe₃O₄ magnetita, Sr ferrita, Ba-ferrita, otras ferritas y/o mezclas de las mismas son las más adecuadas. Las aleaciones metálicas magnéticas que contienen metales de RE (tierras raras) pueden ser usadas solamente en ocasiones especiales, en la que el coste es un aspecto importante. La magnetita (Fe₃O₄) y otros óxidos de hierro se producen como minerales naturales y su coste es muy bajo. El precio aumenta cuando son usados hierro metálico y ferritas. El componente del material magnético más adecuado es una mezcla de ferritas magnetita y partículas de hierro, dependiendo de las propiedades finales deseadas de EcoMag, exactamente, como se presentó en los párrafos previos 2.2 y 2.3.

Habitualmente, el componente de material magnético en EcoMag (producto final) no es muy diferente del material magnético de la materia prima original, lo que significa que las materias primas magnéticas permanecen casi inalteradas durante el procedimiento de producción de EcoMag.

3.2 Procedimiento de producción de EcoMag

Hay dos métodos de tratamiento para la producción de EcoMag, el “método de tratamiento y mezcladura” y el “método de mezcla previa y tratamiento”. El “método de tratamiento y mezcladura” es usado independientemente de la naturaleza del material magnético usado (óxidos de hierro y/o ferritas y/o hierro metálico y/o aleaciones metálicas basadas en RE). El “método de mezcla previa y tratamiento” está limitado a los casos en los que la naturaleza del material magnético está en la forma de óxidos de hierro y/o ferritas y/o hierro metálico. La razón es porque las aleaciones metálicas basadas en RE son muy sensibles a la oxidación durante el tratamiento a temperaturas elevadas de EcoMag y sus buenas propiedades magnéticas previstas se deterioran, perdiendo su eficacia.

Ambos métodos son muy sencillos y económicos. El empleo de cada método depende solamente del modo en que se planea usar el producto final (EcoMag). Si EcoMag va a ser producido y aplicado *in situ* sobre el recipiente para combatir el vertido de petróleo, el “método de mezcla previa y tratamiento” es el más adecuado, porque el material previamente mezclado y listo para el tratamiento será ya almacenado a bordo y puede ser evitado el procedimiento de mezcladura, ganando un tiempo que es crucial para combatir los vertidos de petróleo. También, es más fácil y ahorra espacio almacenar una materia prima previamente mezclada que el propio EcoMag. El EcoMag puede necesitar 4-40 veces más espacio para ser almacenado debido a su densidad más baja. Cuando el tiempo de respuesta no es una consideración importante, por ejemplo, en la producción regular de EcoMag, pueden ser usados ambos métodos y el EcoMag puede ser almacenado en el terreno para un manejo adicional.

3.2.1 Método de tratamiento y mezcladura

Este método de producción está basado en el tratamiento separado de la materia prima para producir el componente de la matriz porosa y su posterior mezcla con la cantidad deseada del componente de material magnético, usando un aglutinante (pegamento).

El tratamiento de la materia prima emplea el secado del material para suprimir la humedad a temperaturas entre 100 y 800°C, seguido de un tratamiento a temperaturas elevadas de 800-1300°C. Habitualmente, y especialmente cuando se usa perlita, es aplicado un calentamiento súbito (rápido) con el fin de conseguir una matriz porosa con una densidad aparente muy baja. Normalmente, las partículas de perlita son súbitamente calentadas en una llama directa (llama de gas o petróleo) de 800 a 1300°C en un “reactor de expansión” e inmediatamente retiradas neumáticamente y/o con otros métodos. Habitualmente, el “reactor de expansión” es un tubo de reactor vertical, con partículas de perlita (u otra materia prima) que caen por la fuerza de la gravedad desde la parte superior sobre una llama regulada que está colocada en la parte inferior del tubo. La perlita estalla y el producto ligero (perlita expandida) es separado neumáticamente desde la parte superior del reactor y almacenado para un tratamiento adicional.

El “reactor de expansión” puede ser también un tubo de reactor rotatorio inclinado en el que son alimentadas partículas de perlita (u otra materia prima) desde la entrada superior y son transferidas/guiadas hacia la entrada inferior, en la que una llama de un quemador expande la perlita en forma de un producto ligero que es consecuentemente separado y neumáticamente almacenado para un tratamiento adicional.

La mezcladura se hace con el fin de conseguir la unión del material magnético en el producto final (EcoMag). Esto se puede hacer mediante el uso de pequeñas cantidades de resinas epoxídicas/acrílicas y/o otras a bajas temperaturas (<100°C) o de polietileno/polipropileno y/o otros polímeros a temperaturas medias (100-300°C) o de materiales inorgánicos como silicatos/boratos/fosfatos y/o otros materiales vítreos a temperaturas elevadas (300-1300°C).

3.2.2 Método de mezcla previa y tratamiento

Este método de producción está basado en la mezcla previa de las dos materias primas (componentes de materias primas de la matriz y magnéticos) a temperaturas hasta 800°C y el posterior tratamiento a temperaturas elevadas (800-1300°C) para producir directamente EcoMag. En algunos casos, dependiendo de la naturaleza de la materia prima de la matriz, es añadida una pequeña cantidad de aglutinante inorgánico a la mezcla con el fin de favorecer la unión del material magnético en el producto final (EcoMag) durante el tratamiento. La mezcla de las materias primas (con/sin aglutinante) es tratada en un tubo de reactor vertical o en un “tubo de reactor rotatorio inclinado” como se describió anteriormente en el apartado 3.2.1.

4. Despliegue de EcoMag, métodos de separación magnética y recuperación de petróleo

4.1 Despliegue de EcoMag

El despliegue de EcoMag puede tener lugar pulverizando partículas de EcoMag sobre el vertido de petróleo mediante muchas formas (recipientes, aviones, helicópteros, sistemas neumáticos, etc.) que son actualmente usadas para desplegar los dispersantes químicos y otros materiales para combatir vertidos de petróleo. El EcoMag puede ser desplegado desde almacenamientos existentes de EcoMag sobre el terreno y/o sobre recipientes. El EcoMag puede ser también producido y aplicado neumáticamente *in situ* sobre el propio recipiente para combatir el vertido de petróleo.

4.2 Métodos de separación magnética

La separación magnética del EcoMag que porta el petróleo absorbido se puede hacer mediante un método discontinuo de separación magnética y mediante un método continuo de separación magnética. En ambos casos, la idea es atraer magnéticamente la mezcla magnética de “EcoMag-petróleo” mediante un sistema magnético, separar la mezcla de la superficie de las aguas (o del terreno u otra superficie sólida) y almacenarla en un contenedor de almacenamiento para una recuperación o uso adicional del petróleo. Se puede usar una combinación de ambos métodos de separación magnética para aumentar la eficacia de la operación de limpieza del vertido de petróleo.

4.2.1 Método discontinuo de separación magnética

Este método es similar a los métodos magnéticos usados que emplean electroimanes para transferir metales de desecho basados en hierro en las chatarrerías o en fundiciones. En lugar de un electroimán, se puede usar un sistema magnético hecho de imanes permanentes fuertes (Nd-Fe-B, Sm-Co, ferritas o AlNiCo). El procedimiento de separación magnética consiste en hacer bajar el cabezal magnético del sistema (mediante el uso de una grúa) sobre la parte superior de la mezcla magnética (EcoMag con petróleo absorbido), elevarla y almacenarla en un contenedor de almacenamiento. El procedimiento es repetido muchas veces hasta que es retirada toda la mezcla. La eficacia de este sistema depende del área superficial del cabezal magnético y del número de sistemas usados.

4.2.2 Método continuo de separación magnética

Este método es similar a los métodos usados para enriquecer menas de hierro en la industria minera y en separaciones magnéticas de materiales ferromagnéticos no deseados de lana, tabaco, té, caolín, refrigerantes líquidos y otros sólidos y líquidos. Este sistema de separación magnética está basado en un tambor magnético y una cinta transportadora, como se muestra en la Figura 1. En el caso de un vertido de petróleo sobre aguas, es aplicado EcoMag al vertido de petróleo y flota con el petróleo absorbido. El tambor magnético, fijado sobre un recipiente, puede hacerse bajar parcialmente al nivel del agua, atrae la mezcla magnética que es transferida por la cinta transportadora sobre el recipiente y se deja caer en un recipiente de almacenamiento. A medida que continúa el procedimiento de recuperación, el reci-

ES 2 290 055 T3

piente se traslada hacia la parte frontal del vertido de petróleo a una velocidad casi igual a la velocidad superficial de la cinta transportadora. Este procedimiento puede proceder continuamente hasta que se haya retirado toda la mezcla. La eficacia de este sistema es mayor que la del tipo continuo y depende ampliamente de la longitud axial del tambor magnético y del número de sistemas usados.

4.3 Recuperación de petróleo

El petróleo puede ser recuperado de la mezcla “EcoMag-petróleo” por centrifugación o extracción con disolventes. La mezcla puede ser usada también directamente como un combustible (por ejemplo, en factorías de cementos) produciendo una ceniza inorgánica que contiene constituyentes ferrosos. La ceniza puede ser usada en los productos de cemento o puede ser desechada en los campos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto en forma de partículas para absorber petróleo de vertidos de petróleo, en el que el material comprende un componente mineral poroso de baja densidad y un componente magnético en una cantidad suficiente para hacer que el material en forma de partículas sea magnéticamente recuperable desde un vertido de petróleo, estando **caracterizado** el material por una densidad aparente de 323 kg/m^3 a 25 kg/m^3 .
- 10 2. Material compuesto en forma de partículas según la reivindicación 1, en el que el componente magnético está unido con un aglutinante a una matriz del componente mineral poroso de baja densidad.
3. Material compuesto en forma de partículas según la reivindicación 2, en el que el aglutinante es polietileno o polipropileno o una resina epoxídica/acrílica.
- 15 4. Material compuesto en forma de partículas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente mineral poroso de baja densidad es perlita expandida.
5. Material compuesto en forma de partículas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material magnético comprende óxidos de hierro y/o ferritas y/o hierro metálico.
- 20 6. Material compuesto en forma de partículas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamaño medio de partículas es entre 0,2 mm y 20 mm.
7. Material compuesto en forma de partículas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente petróleo absorbido.
- 25 8. Uso del material de la reivindicación 7, como combustible en la producción de cemento.
9. Un método para preparar un material compuesto expandido en forma de partículas para absorber petróleo de vertidos de petróleo, en que el método comprende calentar súbitamente un material precursor que comprende perlita sin expandir y un componente magnético en una cantidad suficiente para hacer que el material compuesto expandido en forma de partículas resultante sea magnéticamente recuperable de un vertido de petróleo y que tiene una densidad aparente de 323 kg/m^3 a 25 kg/m^3 .
- 30 10. Un método según la reivindicación 9, en el que el material precursor es súbitamente calentado en un tubo de reactor vertical o en un tubo de reactor rotatorio inclinado a una temperatura en el intervalo de 800°C a 1300°C .
- 35 11. Un método para absorber petróleo de un vertido de petróleo, en que el método comprende aplicar un material compuesto en forma de partículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 al vertido de petróleo, permitir que dicho material absorba el petróleo del vertido de petróleo y recuperar magnéticamente el material resultante que contiene petróleo.
- 40 12. Un método según la reivindicación 11, en el que el vertido de petróleo es sobre aguas y dicho material que contiene petróleo es recuperado por medio de un tambor magnético rotatorio.

Figura 1

Representación esquemática del "método continuo de separación magnética" para la limpieza de vertidos de petróleo mediante el uso de EcoMag y un "sistema de cinta transportadora con tambor magnético"

