



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 232 633** <sup>(13)</sup> **C2**

(51) МПК<sup>7</sup> **B 01 J 20/06, 20/22**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002103729/15, 15.02.2002  
(24) Дата начала действия патента: 15.02.2002  
(43) Дата публикации заявки: 27.08.2003  
(46) Дата публикации: 20.07.2004  
(56) Ссылки: US 6296937 A. 02.10.2001. US 4234420 A. 18.11.1980. RU 2088534 C1. 27.08.1997. RU 2156225 C1. 20.09.2000. JP 04-103197 A1. 06.04.1992. JP 02-241541 A1. 26.09.1990.  
(98) Адрес для переписки:  
115478, Москва, Каширское ш., 24, НПЦ  
"МедБиоСпектр"

(72) Изобретатель: Блохин Д.Ю. (RU),  
Ершов О.Л. (RU), Жигалин Г.Я. (RU), Иванов  
П.К. (RU), Махлин Р.С. (RU), Мошечков Н.Г.  
(RU), Филиппов В.И. (RU)

(73) Патентообладатель:  
ООО Научно-производственный центр  
"МедБиоСпектр" (RU)

(54) СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ УГЛЕВОДОРОДОВ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ  
ОЧИСТКИ ВОДЫ

(57)  
Изобретение относится к области экологии, в частности к сорбционной очистке водных растворов. Предложен магнитоуправляемый сорбент на основе магнетита с иммобилизованными на его поверхности реакционноспособными группами. Способ получения сорбента включает обработку суспензии магнетита на первой стадии

аминопропилтриэтоксисиланом или аминоэтоксисилоксаном, а на второй стадии кремнийорганической гидрофобизирующей жидкостью с последующей сушкой при 150-200°C. Приведены примеры по очистке воды от нефтепродуктов полученным сорбентом. Изобретение обеспечивает эффективную очистку. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU  
2 2 3 2 6 3 3  
C 2

RU  
? 2 3 2 6 3 3  
C 2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 232 633** <sup>(13)</sup> **C2**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **B 01 J 20/06, 20/22**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002103729/15, 15.02.2002

(24) Effective date for property rights: 15.02.2002

(43) Application published: 27.08.2003

(46) Date of publication: 20.07.2004

(98) Mail address:  
115478, Moskva, Kashirskoe sh., 24, NPTs  
"MedBioSpektr"

(72) Inventor: Blokhin D.Ju. (RU),  
Ershov O.L. (RU), Zhigalin G.Ja. (RU), Ivanov  
P.K. (RU), Makhlin R.S. (RU), Moshechkov N.G.  
(RU), Filippov V.I. (RU)

(73) Proprietor:  
OOO Nauchno-proizvodstvennyj tsentr  
"MedBioSpektr" (RU)

(54) **SORBENT FOR CLEANING WATER FROM HYDROCARBONS, METHOD OF PRODUCTION OF SORBENT AND METHOD OF CLEANING WATER**

(57) Abstract:

FIELD: ecology; sorption cleaning of aqueous solutions.

SUBSTANCE: proposed sorbent is magnet-controllable sorbent on base of magnetite with reaction-able groups immobilized on its surface. Method of production of sorbent includes treatment of magnetite suspension at first stage by amino

propylene triethoxy silane or amino ethoxy siloxane; at second stage it is treated with silicon organic hydrophobic fluid; then sorbent is dried at temperature of 150-200 C. Invention gives examples of cleaning water from petroleum products by proposed sorbent.

EFFECT: enhanced efficiency of cleaning.  
10 cl, 2 tbl, 3 ex

RU  
2  
2  
3  
2  
6  
3  
3  
C  
2

RU  
?  
2  
3  
2  
6  
3  
3  
C  
2

Изобретение относится к области экологии, а именно к очистке воды от разлитых на ее поверхности или диспергированных в объеме углеводородов, в частности нефти и нефтепродуктов, магнитоуправляемому сорбенту для осуществления указанного способа и способу получения сорбента.

В настоящее время технологические процессы, связанные с нефтедобычей, нефтепереработкой, транспортировкой и хранением нефти и нефтепродуктов, представляют собой источник повышенной опасности для окружающей среды. Аварии на морских нефтяных платформах, крушение нефтеналивных судов, повреждения подводных участков нефтепроводов являются основной причиной масштабного загрязнения поверхностей объемов и значительных участков береговой зоны. При этом наибольшую опасность для окружающей среды представляют тяжелые, смолистые фракции нефти, обладающие значительной вязкостью и неподдающиеся выветриванию.

Для сбора и удаления нефтяных пленок с поверхности воды широко используют пористые материалы, способные адсорбировать значительные количества жидкости. Основные требования к подобным материалам - высокая впитывающая способность и плавучесть в воде. Используемые сорбенты должны легко отделяться от очищаемой жидкости.

Известен порошкообразный сорбент для сбора углеводородов, содержащий ферромагнетики, углерод и водород при определенном соотношении компонентов, причем массовое соотношение углерода к водороду составляет 30-60, а частицы порошка имеют сферическую форму с размером 0,015-0,500 мкм (RU 2088534, 1995).

Известен сорбент, содержащий смесь Mn-Zn феррита и графита, обработанную силанами и полиметилпентеном. Сорбент управляется радиоволнами (JP 04-103197, 1992). Описанные выше сорбенты достаточно дороги и получены по сложной технологии.

Известен сорбент, полученный путем смешения сфер феррита бария диаметром 8-10 мм с гранулами и порошком  $\gamma$ -оксида железа. Способ очистки воды от нефтепродуктов предполагает фильтрование воды через полученный сорбент (RU 2156225, 2000). Известный сорбент и способ очистки воды с его использованием непригодны для очистки поверхности больших акваторий.

Известен сорбент, содержащий магнитный материал, выбранный из группы: Fe, Co, Ni или магнетит в матрице гидрофильного полимера, например целлюлозы, или гидрофобного акрилового или метакрилового полимера (JP 02-241541, 1990). Однако маслосъемность такого сорбента является невысокой.

Способ очистки жидкостей от углеводородов сорбентами, содержащими магнитный материал, обычно заключается в их контактировании с очищаемой жидкостью с последующим сбором сорбента различными типами аппаратов, создающих магнитное поле (US 4234420, 1980).

Известен способ получения сорбента, заключающийся в гидрофобизации магнетита кремнийорганическими соединениями.

Сорбент используют для очистки сточных вод коксохимического производства от масел и смол путем добавления к очищаемой воде гидрофобизированного магнетита, встряхивания смеси в течение 10 мин и отделения сорбента от воды сепарацией при помощи постоянного магнита. Соотношение сорбент углеводороды = 800 г : 5 г = 160 г сорбента на 1 г углеводородов, степень очистки 96% (А.С. СССР 350758, 1972).

Недостатки описанного способа: большой расход сорбента, время сорбции 10 мин.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является сорбент, содержащий частицы магнитного материала из группы: железо, оксид железа, в том числе магнетит, поверхность которых покрыта диоксидом кремния. Сорбент содержит на поверхности магнетита пористый диоксид кремния с объемом пор 0,2 мл/г, с диаметром пор 60 нм и выше.

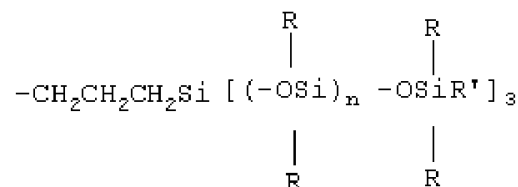
Способ получения вышеописанного сорбента заключается в обработке частиц магнитного материала, в частности суспензии магнетита с размерами частиц 1-15 мкм, сначала пероксидом водорода, а затем последовательно силикатом натрия и хлористоводородной кислотой, после чего полученный сорбент промывают водой и сушат.

Сорбент, полученный вышеописанным способом, используют для очистки жидкостей от различного рода загрязнений, особенно для извлечения органических веществ (US 6296937, 2001).

Следует отметить, что при селективности и емкости полученного сорбента он является недостаточно плавучим, и, кроме того, способ его получения сложен из-за многостадийности.

Задачей настоящего изобретения является создание сорбента, обладающего высокой емкостью по нефтепродуктам, устойчиво плавающего на поверхности воды и образующего устойчивую магнито-реологическую суспензию в насыщенном состоянии. Задачей изобретения является также разработка простого способа получения сорбента и обеспечение высокой степени очистки воды от углеводородов.

Поставленная задача решается описываемым сорбентом для поглощения углеводородов из воды на основе магнетита, поверхность которого химически модифицирована кремнийсодержащим соединением таким образом, что на поверхности магнетита иммобилизованы группы общей формулы



где R и R'-H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> n=10-20

Преимущественно общее количество металльных и этильных радикалов на поверхности магнетита составляет 0,01-0,1 моль на 100 г магнетита. При этом удельная поверхность составляет 20-150 м<sup>2</sup>/г сорбента.

Поставленная задача решается также

описываемым способом получения сорбента для поглощения углеводов из воды, включающим обработку суспензии магнетита кремнийсодержащим соединением и сушку, причем суспензию магнетита в органическом растворителе на первой стадии обрабатывают

аминопропилтриэтоксисилоном или аминоэтоксисилоксаном, а на второй стадии полученный аппретированный магнетит обрабатывают кремнийорганической гидрофобизирующей жидкостью.

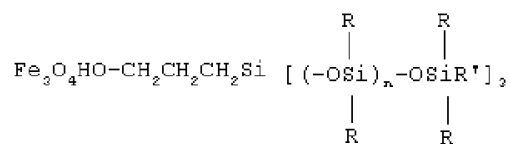
Предпочтительно магнетит используют в виде частиц с размером  $(1-100) \times 10^{-6}$  м, улавливаемых электрофильтрами металлургических производств, или в виде частиц, полученных осаждением из растворов солей  $Fe^{2+}/Fe^{+3}$  щелочью, с размером частиц  $(0,01-1,0) \times 10^{-6}$  м.

Преимущественно суспензию магнетита обрабатывают  $\gamma$

-аминопропилтриэтоксисилоном или аминоэтоксисилоксаном при массовом соотношении указанных соединений к магнетиту, равном 1:(50-150), при температуре 15-40°C.

Рекомендовано в качестве кремнийорганической жидкости использовать водную эмульсию этилгидридсилоксановой или метилгидридсилоксановой жидкости при содержании эмульсии кремнийорганических соединений 4-5% и массовом соотношении аппретированный магнетит/ водная эмульсия, равном (2,0-50):1. Предпочтительно сушку сорбента ведут при 150-200°C до остаточного содержания влаги менее 5%.

Поставленная задача решается также описываемым способом очистки воды от углеводов, включающих ее контактирование с магнитоуправляемым сорбентом на основе модифицированного магнетита и сбор насыщенного сорбента с помощью магнита, при этом в качестве сорбента используют сорбент общей формулы:

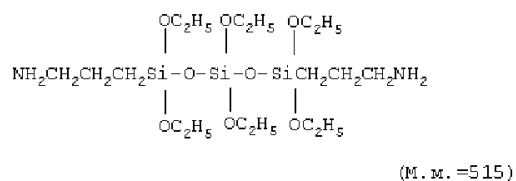


где R и R'-H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> n=10-20

Сущность изобретения состоит в следующем:

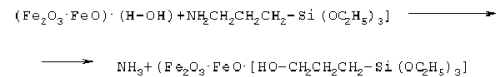
Основной сорбент является магнетит - смешанный оксид железа  $Fe_2O_3 \cdot FeO$ , обладающий ферромагнитными свойствами.

На первой стадии модификации поверхности магнетита используют продукт ("А"), в частности АМИНОСИЛОКСАН формулы:

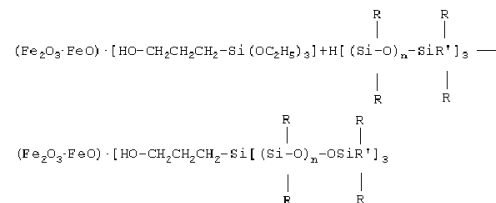


Или  $\gamma$  - АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАН формулы:  
 $NH_2CH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$  (М.м=221)

При смешении продукта "А" с суспензией магнетита в органическом растворителе происходит соединение "А" с гидроксилом воды (H-OH), образовавшегося на поверхности магнетита по схеме:



Аппретированная суспензия магнетита затем смешивается с водной эмульсией гидрофобизирующей жидкости. При этом на поверхности магнетита протекает следующая реакция:



За счет вышеописанного взаимодействия обеспечивается иммобилизация реакционно-способных групп на поверхности магнетита, а образовавшееся покрытие на частицах магнетита позволяет:

- обеспечить плавучесть порошка на водных поверхностях;
- создать при взаимодействии с нефтепродуктами магнитореологическую суспензию нового типа с ярко выраженными гидрофобными свойствами;
- образовать нового типа суспензию на основе магнетита и нефтепродуктов с минимальным содержанием магнитотвердых компонентов и возможностью сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов с использованием магнитных систем (магнитная сепарация).

Ниже приведены примеры:

Пример 1

Частицы магнетита размером  $(0,1-1) \times 10^{-6}$  м в виде суспензии в органическом растворителе (этиловый спирт) предварительно обрабатывают (аппретируют)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном при массовом соотношении магнетит:  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилол = 75:1 при температуре 25°C. Затем аппретированную суспензию магнетита обрабатывают водной эмульсией, содержащей 8% этилгидридсилоксановой жидкости, при соотношении (массовых) магнетит: эмульсия = 10:1. Далее сорбент сушат при температуре 175°C 3 ч, до остаточного содержания влаги менее 5%.

В результате получают частицы гидрофобного сорбента, которые устойчиво плавают на поверхности воды и обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к углеводородам.

При контакте заявленного сорбента с углеводородами (нефть, нефтесодержащие продукты, мазут и т.п.) образуется устойчивая магнитореологическая суспензия, которая может быть эффективно собрана с поверхности воды с помощью магнита.

Пример 2

Частицы магнетита размером  $(1-50) \times 10^{-6}$  м в виде суспензии в органическом растворителе (гексан) предварительно обрабатывают (аппретируют)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном при

массовом соотношении магнетит:  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан = 50:1 при температуре 35°C. Затем аппретированную суспензию магнетита обрабатывают водной эмульсией, содержащей 5% метилгидридсилоксановой жидкости, при массовом соотношении магнетит: эмульсия = 30:1. Далее сорбент сушат при температуре 150°C до остаточного содержания влаги менее 5%.

В результате получают частицы сорбента, которые устойчиво плавают на поверхности воды и обладают высокой сорбционной емкостью по соотношению к углеводородам.

При контакте полученного сорбента с нефтесодержащими продуктами образуется устойчивая магнитореологическая суспензия, которая может быть эффективно собрана с поверхности воды с помощью магнита.

В полученных примерах 1 и 2 сорбентах удельная поверхность составляла 75 и 80 м<sup>2</sup>/г соответственно, а количество радикалов R 0,07 и 0,04 моль на 100 г сорбента соответственно.

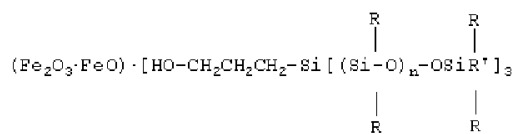
Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1  
Физико-химические характеристики заявленного сорбента

Размер частиц сорбента	Намагниченность насыщения	Насыпной вес	Связывающая способность
0,01-1 мкм	40-60 эмв/г	0,2-0,6 г/см <sup>3</sup>	50-150 г/г сорбента
1-100 мкм	40-80 эмв/г	0,5-0,8 г/см <sup>3</sup>	

### Пример 3

Полученные сорбенты общей формулы:



где R и R' - H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> n=10-20

были испытаны в процессах очистки воды на демонстрационной установке, состоящей из резервуара, заполненного водой, вращающегося барабана, внутри которого расположены постоянные магниты, создающие на поверхности барабана неоднородное магнитное поле с напряженностью 2000-2500 Э, устройство для удаления собранной смеси нефти и порошка, коллектора для сбора собранной смеси и устройства для сбора порошка с поверхности воды.

Частицы порошка, введенные в водную среду, вследствие своей гидрофобности флоатируют и равномерно распределяются в слое нефти. Мелкодисперсность используемого порошка обеспечивает высокую сорбционную способность в отношении нефти. Вращающийся барабан, на поверхности которого создается неоднородное магнитное поле напряженностью 2000-2500 Э, передвигается относительно смеси нефти и порошка, контактируя с ней. На смесь со стороны барабана действует магнитная сила, обеспечивающая фиксирование и перемещение смеси вместе с барабаном за счет магнитных характеристик порошка и создаваемого неоднородного магнитного поля. С противоположной стороны барабана, навстречу направлению вращения собранная смесь удаляется с барабана и накапливается в коллекторе.

Эффективность очистки определяли по разности массы внесенных и собранных загрязнений. Результаты представлены в таблице 2.

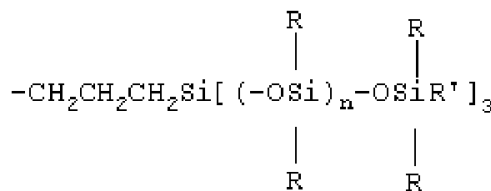
Таблица 2  
Результаты очистки водной поверхности образцами сорбента

Тип нефтепродукта	Способ введения	Фазовое состояние нефтепродукта	Связывающая способность, (г/г)	Эффективность очистки, %
Дизельное топливо	В водную среду	Поверхностная пленка или	1/70	90
		эмульсия во-дамасло для всех типов нефтепродуктов	1/90	95
Сырая нефть.			1/120	98
Битумные фракции			1/150	99

Таким образом, изобретение позволяет обеспечить высокую эффективность очистки воды при простом способе получения сорбента для этих целей.

### Формула изобретения:

1. Сорбент для очистки воды от углеводородов на основе ферромагнетика, поверхность которого химически модифицирована кремнийсодержащим соединением, отличающийся тем, что на поверхности ферромагнетика иммобилизованы группы общей формулы



где R и R' - H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; n=10-20.

2. Сорбент по п.1, отличающийся тем, что общее количество метильных и этильных радикалов на поверхности магнетита составляет 0,01-0,1 моль в пересчете на 100 г магнетита.

3. Сорбент по пп.1 и 2, отличающийся тем, что его удельная поверхность составляет 20-150 м<sup>2</sup>/г.

4. Способ получения сорбента для очистки воды от углеводородов, включающий обработку суспензии магнетита кремнийсодержащим соединением и сушку, отличающийся тем, что суспензию магнетита в органическом растворителе на первой стадии обрабатывают аминокпропилтриэтоксисиланом или аминоэтоксисилоксаном, а на второй стадии полученный аппретированный магнетит обрабатывают кремнийорганической гидрофобизирующей жидкостью.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что магнетит используют в виде частиц размером (1-100)·10<sup>-6</sup> м, улавливаемых электрофильтрами из отходящих газов металлургических производств.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что магнетит используют в виде частиц, полученных осаждением из растворов солей Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> щелочью, с размером частиц 0,01-1,0·10<sup>-6</sup> м.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что суспензию магнетита обрабатывают  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом или аминоэтоксисилоксаном при массовом соотношении указанных соединений к магнетиту, равном 1:(50-150) при 15-40°C.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в качестве кремнийорганической жидкости используют водную эмульсию этилгидридсилоксановой или метилгидридсилоксановой жидкости при содержании в эмульсии кремнийорганических соединений 4-50% и массовом соотношении аппретированный магнетит: водная эмульсия, равном (2-50):1.

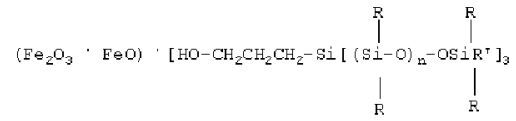
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что сушку сорбента ведут при 150-200°C до остаточного содержания влаги менее 5%.

10. Способ очистки воды от

углеводородов, включающий ее контактирование с магнитоуправляемым сорбентом на основе модифицированного магнетита и сбор насыщенного сорбента с помощью магнита, отличающийся тем, что контактирование осуществляется сорбентом общей формулы

5

10



где R и R' - H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; n=10-20.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-6-

RU 2 2 3 2 6 3 3 C 2

RU ? 2 3 2 6 3 3 C 2