

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2777158

НЕФТЕСОРБЕНТ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Собянина Дарья Олеговна (RU), Карапетян Кирилл Гарегинович (RU), Смирнов Юрий Дмитриевич (RU)*

Заявка № 2021127139

Приоритет изобретения **15 сентября 2021 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **01 августа 2022 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **15 сентября 2041 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Zubov





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/02 (2022.05); B01J 20/22 (2022.05); C02F 1/28 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021127139, 15.09.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.09.2021Дата регистрации:
01.08.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.09.2021

(45) Опубликовано: 01.08.2022 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
СПГУ, Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Собянина Дарья Олеговна (RU),
Карапетян Кирилл Гарегинович (RU),
Смирнов Юрий Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный
университет» (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2206552 C1, 20.06.2003. RU
2479348 C1, 20.04.2013. US 3591524 A, 06.07.1971.Чанг Ч. И. Д. и др. "ИССЛЕДОВАНИЕ
СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
СОРБЕНТА ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ
НЕФТЕРАЗЛИВОВ НА ОСНОВЕ
ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ХИТИНА",
ВЕСТНИК ПНИПУ, 2019, №.2, С. 33-47.

(54) НЕФТЕСОРБЕНТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтесорбенту,
который включает фосфатное стеклообразное
удобрение, аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0%
и торф низкой степени разложения, приследующем соотношении, мас. %: аммоний
фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - 14-15; торф
низкой степени разложения - 1-4; фосфатное
стеклообразное удобрение - остальное. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B01J 20/02 (2022.05); B01J 20/22 (2022.05); C02F 1/28 (2022.05)

(21)(22) Application: **2021127139, 15.09.2021**

(24) Effective date for property rights:
15.09.2021

Registration date:
01.08.2022

Priority:

(22) Date of filing: **15.09.2021**

(45) Date of publication: **01.08.2022** Bull. № 22

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, SPGU,
Patentno-litsenziyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Sobianina Daria Olegovna (RU),
Karapetian Kirill Gareginovich (RU),
Smirnov Iurii Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**

(54) **OIL SORBENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an oil sorbent that includes phosphate glassy fertilizer, ammonium phosphate 2/substituent 99.0% and peat of a low degree of decomposition, with the following ratio, wt. %: ammonium phosphate 2/substituent 99.0%, reagent

grade 14-15; peat of a low degree of decomposition 1-4; phosphate glassy fertilizer the rest.

EFFECT: expansion of the range of solutions to obtain oil sorbents.

1 cl, 2 tbl

RU 2 777 158 C1

RU 2 777 158 C1

Изобретение относится к области охраны окружающей среды, а именно к сорбционным материалам, обеспечивающим очистку поверхности водоемов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, в том числе после аварийных разливов.

5 Известна шихта для получения пеностекла (патент РФ №2625828, опубл. 19.07.2017), в состав которой входят компоненты в следующем соотношении: гидрат окиси натрия 6,0-8,5 масс. %; углерод 0,005-0,010 масс. %; листовое стекло и/или тарное стекло 40,0-50,0 масс. %; перлит - остальное.

Недостатком является избыточное накопление потенциально опасных отходов в случае использования пеностекла в качестве нефтесорбента.

10 Известен сорбент для очистки почвы от нефтепродуктов (патент РФ №2318592, опубл. 10.03.2008), состав которого включает: нестерильный верховный сфагновый мох или верховой слаборазложившийся сфагновый торф 85-89 масс. % и экстракт лечебной грязи 11-15 масс. %.

Недостатком сорбента является применение только при очистке почвы и грунтов 15 от нефтепродуктов, а также высокая емкость как по отношению к нефти, так и по отношению к воде, что обуславливает ее низкую плавучесть.

Известен сорбент для комплексной очистки воды и поверхности почвы от нефтепродуктов и тяжелых металлов (патент РФ №2198987, опубл. 20.02.2003), который 20 содержит сапрпель и обуглероженную льняную костру при следующем соотношении компонентов, вес. %: сапрпель - 50-80, обуглероженная льняная костра - 20-50.

Недостатком данного состава является вторичное загрязнение окружающей среды при его использовании.

Известен сорбент для сбора нефти и способ его получения (патент РФ 2479348, опубл. 20.04.2013), в состав которого входят: полиамидное волокно - 14,0-24,0 масс. %, 25 гидрофобизатор 3-3,4 масс. %, порошкообразный углерод - 2,6-3,0 масс. %, и резиновая крошка - остальное.

Недостатками данного состава являются способы регенерации и утилизации сорбционных материалов, полное или частичное сжигание с выделением при сгорании 30 большого количества токсичных и канцерогенных продуктов, что ограничивает возможность использования вблизи населенных пунктов и промышленных объектов.

Известен биопрепарат «Авалон» для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов (патент РФ №2181701, опубл. 27.04.2002), включает пористый носитель и биодеструкторы, искусственно иммобилизованные в поры носителя и подобранные к типу загрязнений; пористым носителем биопрепарата являются вспененные 35 стеклообразные метафосфаты переменного состава, обеспечивающие оптимальные условия для иммобилизации и жизнедеятельности клеток микроорганизмов на пористой структуре при следующем соотношении компонентов, масс. %: KPO_3 10,0-35,0%; $NaPO_3$ 4-8%; $Mg(PO_3)_2$ 4,0-18,0%; $Ca(PO_3)_2$ 20,0-60,0%; $Z(PO_3)_2$ 1-3%; $X-SiO_2$ 1,0-15,0%; B_2O_3 1,0-5,0%; Al_2O_3 0,1-5,0%; V_2O_5 0,1-0,3%; SO_3 0,2-2,0%; SeO_3 0,1-0,3%, а в качестве 40 биодеструкторов содержит штаммы микроорганизмов: *Serratiamarcescens* PL-1, *Pseudomonas fluorescens* biovar II 10-1, *Acidovorax delafieldii* 3-1.

Недостатками является наличие в составе микроорганизмов, которые уменьшают срок хранения и использования; сорбционный материал со штаммами микроорганизмов 45 ограничен в применении температурным фактором.

Известно комплексное стеклянное удобрение пролонгированного действия и способ его получения (патент РФ №2206552, опубл. 20.06.2003), принятое за прототип, содержащее фосфорно-калийное удобрение, мочевино-формальдегидную смолу и

микроэлементы, при массовом соотношении компонентов: фосфатное стеклообразное удобрение - 75-90%, линейно-циклическая полиметиленимочевина - 10-25%.

Недостатком данного состава является плохие сорбционные свойства состава при очистке водной поверхности от нефтяных загрязнений.

5 Техническим результатом является получение легкого и плавучего и безопасно утилизированного нефтесорбента.

Технический результат достигается тем, что дополнительно содержит аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% и торф низкой степени разложения, при следующем соотношении, масс. %:

10	аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА	14-15
	торф низкой степени разложения	1-4
	фосфатное стеклообразное удобрение	остальное

Заявляемый состав для получения нефтесорбента включает в себя следующие реагенты и товарные продукты, их содержащие, % масс.:

- 15 - аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% чистый для анализа (ЧДА) - 14-16, выпускаемый по ГОСТ 3772-74;
- торф низкой степени разложения - 1-4, выпускаемый по ГОСТ Р 51213-98;
- 20 - фосфатное стеклообразное удобрение - остальное, выпускаемое по ТУ 2189-001-77182129-2015.

Фосфатное стеклообразное удобрение представляет собой негигроскопичный порошок с рабочей температурой растворения в почве выше +8°C.

Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА представляет собой бесцветные прозрачные мелкие кристаллы, растворимые в воде, но не растворимые в ацетоне и спирте. В массе кристаллы имеют белый цвет. На воздухе аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА теряет аммиак, имеет температуру плавления 155°C. Применяется как сложное (комплексное) концентрированное фосфорно-азотное удобрение и как огнезащитное средство.

Торф низкой степени разложения представляет собой растительную массу, разложившуюся в условиях избыточного увлажнения и недостатка воздуха. В состав торфа включены негумифицированные растительные остатки, перегной, минеральные соединения. Степень разложения составляет 5-25% гумифицированных веществ. Торф представляет собой горючего полезного ископаемое и может быть применен в качестве топлива.

35 Вода должна соответствовать требованиям технической воды и не содержать механических примесей.

Добавление аммония фосфорнокислого 2/зам 99,0% ЧДА способствует образованию газа при термообработке и получению пористого материала. Торф низкой степени разложения в качестве выгорающей добавки позволяет порам более равномерно распределиться и получить легкий и плавучий нефтесорбент.

Предложенный состав нефтесорбента позволяет исключить вторичное загрязнение водоемов, а также не допустить переноса чужеродных компонентов из состава в воду и может эффективно использоваться в широких температурных режимах, в том числе при температурах близких к 0°C, иметь абсолютную непотопляемость и находиться на поверхности воды неограниченный промежуток времени.

45 Состав получают следующим образом.

На первом этапе необходимо компоненты нефтесорбента измельчить: фосфатное стеклообразное удобрение, аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА, торф низкой степени разложения до фракции не более 100 мкм. Далее все измельченные компоненты

смешать и гомогенизировать с помощью добавления воды. Затем массе придать форму параллелепипеда и поместить в шамотный каркас, предварительно смазанный каолиновой пастой. Далее образец вспенивать в течение 30 минут в муфельной печи при температуре от 680 до 710°C. На последнем этапе полученный нефтесорбент необходимо гранулировать тонким лезвием на фракцию 3-8 мм с удалением поверхностной «корки».

Эффективность предлагаемого состава нефтесорбента доказана лабораторными испытаниями.

Были проведены исследования и оценка свойств сорбционного материала, а именно плотность и плавучесть. За счет равномерного распределения пор удалось получить образец низкой плотности и обладающий абсолютной непотопляемостью, нефтесорбент находился на плаву 48 часов без потери масс. Результаты визуальной оценки и лабораторного эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и полученные характеристики нефтесорбента

№ состава	Состав нефтесорбента, масс. %	Внешний контроль и описание	Кажущаяся плотность, г/см ³	Плавучесть в чистой воде
1	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15; торф низкой степени разложения - 0; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Слабое и неравномерное распределение карстообразных пор по объему образца; увеличение объема материала в 2,0-2,5	0,990	До 6 часов
2	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15; торф низкой степени разложения - 1; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Равномерное распределение пор по всему объему образца; увеличение объема материала в 3,0-4,0 раза	0,279	40 и более дней
3	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15; торф низкой степени разложения - 2; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Равномерное распределение пор по всему объему образца; увеличение объема материала в 3,0-4,0 раза	0,806	40 и более дней
4	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15; торф низкой степени разложения - 4; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Равномерное распределение пор по всему объему образца; увеличение объема материала в 3,0-4,0 раза	0,947	40 и более дней
5	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15; торф низкой степени разложения - 6; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Неравномерное и слабое вспенивание; недогоревший торф низкой степени разложения в теле пеностекла; увеличение объема материала в 1,5-2,0	1,204	Тонет
6	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 11 до 13; торф низкой степени разложения - 1; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Неравномерное распределение пор по объему образца, внешне поры сильно отличаются в размере; увеличение объема материала в 2,0-2,5	0,750	40 и более дней
7	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 11 до 13; торф низкой степени разложения - 4; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Увеличение объема материала в 1,5-2,0, более плотный образец	1,052	Тонет
8	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 16 до 18; торф низкой степени разложения - 0; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Крупные карстообразные поры, хаотично распределенные по образцу, в теле материала кристаллики неразложившегося аммония фосфорнокислого 2/зам 99,0% ЧДА; увеличение объема материала в 1,5-2,0	0,970	До 6 часов
9	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 16 до 18; торф низкой степени разложения - 1; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Равномерное распределение пор по всему объему образца, но в теле материала кристаллики неразложившегося аммония фосфорнокислого 2/зам 99,0% ЧДА; увеличение объема материала в 2,5-3,0 раза	0,812	40 и более дней

10	Аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - 0; торф низкой степени разложения - 1; фосфатное стеклообразное удобрение - остальное	Несколько крупных пор внутри объема, нет равномерного распределение	1,232	Тонет
----	--	--	-------	-------

Сравнительный анализ приведенных в таблице данных показывает, что дальнейшее исследование целесообразно проводить на образцах, которые оставались абсолютно непотопляемыми 40 и более дней, а именно составы под №2, 3, 4, 6, 9.

Эффективность работы нефтесорбента оценивалась в динамических условиях.

Составы под №2, 3, 4, 6, 9 помещали в стаканы с водой поверх микронных нефтяных пленок и выдерживали в течение 10 минут. Далее исследование проводилось в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М» фирмы «Люмэкс».

Лабораторные исследования проводились, как при комнатной температуре воды, так и при низких, близких к нулю. Условия создавались за счет кристаллизатора со льдом и температуры окружающей среды ниже 0°C.

Дальнейшая оценка эффективности очистки поверхности воды от нефти и дизельного топлива проводилась на основе сравнения концентраций загрязняющих веществ в пробах воды, в двух из которых очистка поверхности проводилась с помощью нефтесорбента, а в третьей разлив нефти никак не ликвидировался (контрольный эксперимент).

В таблице 2 приведены результаты эксперимента по сбору с поверхности воды плёнок нефти и дизельного топлива (ДТ).

Таблица 2. Эффективность очистки поверхности воды от нефти и дизельного топлива

		Эффективность очистки поверхности воды от нефти и дизельного топлива, %									
		Состав №2: аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15; торф низкой степени разложения - 1; фосфатное стекло-образное удобрение - остальное		Состав №3: аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15; торф низкой степени разложения - 2; фосфатное стекло-образное удобрение - остальное		Состав №4: аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15; торф низкой степени разложения - 4; фосфатное стекло-образное удобрение - остальное		Состав №6: аммоний фосфорно-кислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 11 до 13; торф низкой степени разложения - 1; фосфатное стекло-образное удобрение - остальное		Состав №9: аммоний фосфорно-кислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 16 до 18; торф низкой степени разложения - 1; фосфатное стекло-образное удобрение - остальное	
		Рабочая температура воды и окружающей среды, °C									
		20±1	0-1	20±1	0-1	20±1	0-1	0-20	0-20		
35	Толщина пленки нефти, (плотность 0,87 мг/дм ³), мкм	2,47	91,50	91,59	91,30	91,59	91,30	91,12	Образец тонет после сорбции нефти и ДТ в динамических условиях	Образец тонет после сорбции нефти и ДТ в динамических условиях	
		4,93	91,99	92,12	91,62	92,12	91,51	91,53			
		9,87	92,86	92,96	91,64	92,96	92,16	92,12			
		14,80	94,11	93,92	93,16	93,92	93,88	93,90			
		19,74	95,89	96,62	94,84	96,62	94,82	95,12			
40	Толщина пленки ДТ, (плотность 0,80 мг/дм ³), мкм	24,67	96,63	96,67	95,54	96,67	95,23	95,61			
		3,29	98,18	98,67	97,88	98,12	98,18	98,12			
		6,58	98,40	98,60	98,40	98,60	98,05	98,20			
		13,16	99,26	99,30	98,96	99,20	98,26	98,48			
		19,74	99,72	99,72	99,12	99,52	99,12	99,25			
		26,32	99,74	99,74	99,10	99,54	99,00	99,04			
		32,90	99,88	99,88	99,16	99,62	99,12	99,2			

Составы №6 и 9 при сорбции нефти и дизельного топлива опускались на дно и исключались из дальнейшей оценки, т.к. абсолютная непотопляемость является основным критерием выбора нефтесорбента с целью исключить вторичное загрязнение окружающей среды.

В соответствии с представленными выше результатами получен нефтесорбент, обладающий абсолютной непотопляемостью как в воде, так и на границе раздела фаз вода-нефть, работающий в широком диапазоне температур, регенерируемый и утилизируемый без вреда для окружающей природной среды, который состоит из
 5 следующих компонентов: аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА - от 14 до 15, торф низкой степени разложения от 1 до 4, составы под №2, 3, 4, фосфатное стеклообразное удобрение - остальное.

Нефтесорбент с поглощенной нефтью может быть высыпан на грунт, а на него нанесены ассоциации штаммов для деструктуризации углеводородов, в дальнейшем
 10 регенерированный нефтесорбент может использоваться повторно, применен в качестве удобрения для деградированных земель, использован в качестве стеклобоя в количестве до 40% при синтезе фосфатного стеклообразного удобрения.

Результаты экспериментов показали, что оптимальный состав нефтесорбента является абсолютно непотопляемым за счет соотношения компонентов: аммония
 15 фосфорнокислого 2/зам 99,0% ЧДА и торфа низкой степени разложения, и может эффективно использоваться при очистке поверхности воды от нефти и дизельного топлива в широком диапазоне температур без вреда для окружающей природной среды.

(57) Формула изобретения

20 Нефтесорбент включает фосфатное стеклообразное удобрение, отличающийся тем, что дополнительно содержит аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% и торф низкой степени разложения, при следующем соотношении, мас. %:

25	аммоний фосфорнокислый 2/зам 99,0% ЧДА	14-15
	торф низкой степени разложения	1-4
	фосфатное стеклообразное удобрение	остальное

30

35

40

45