



(51) МПК
B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
C02F 3/32 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013125542/10, 03.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 03.06.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.06.2013

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2435641 C1, 20.12.2011. RU 2158177 C1, 27.10.2000. RU 2307707 C1, 10.10.2007. JPH 1156096 A, 02.03.1999. RAMELOW G. J. et al. "Metal Ion Binding by Biomass Derived From Nonliving Algae, Lichens, Water Hyacinth Root and Sphagnum Moss", Wastewater Treatment with Algae, Biotechnology Intelligence Unit, 1998, Chapter 6, pp. 93-110

Адрес для переписки:

119991, Москва, В-296, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 65, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, отдел защиты интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Дедов Алексей Георгиевич (RU),
 Иванова Екатерина Александровна (RU),
 Белоусова Елена Евгеньевна (RU),
 Кащева Полина Борисовна (RU),
 Карпова Елена Юрьевна (RU),
 Идиатулов Рафет Кутузевич (RU),
 Кирпичников Михаил Петрович (RU),
 Лобакова Елена Сергеевна (RU),
 Васильева Светлана Геннадьевна (RU),
 Соловченко Алексей Евгеньевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина" (RU)

(54) БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области биотехнологии. Предложен биоразлагаемый композиционный сорбент нефти и нефтепродуктов. Сорбент содержит термопластичный полимер с волокнообразующими свойствами, полученный методом аэродинамического формования, и нестерильные растения рода Сфагнум (*Sphagnum*), инкорпорированные в термопластичный полимер в процессе его аэродинамического формования в количестве 10-50% от массы термопластичного

полимера. При этом материал, сформованный из термопластичного полимера, имеет объемную плотность 50-220 кг/м³, диаметр волокон 4-41 мкм. Полимер выбран из группы, включающей полипропилен или его сополимер с этиленом, сополимер акрилонитрила с метилакрилатом. Преимуществом изобретения является повышение эффективности сорбента, емкостных характеристик по нефти и нефтепродуктам, плавучести, удерживающих способностей. 1 з.п. ф-лы, 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)*B01J* 20/26 (2006.01)*C02F* 3/32 (2006.01)*C02F* 1/28 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013125542/10, 03.06.2013

(24) Effective date for property rights:
03.06.2013

Priority:

(22) Date of filing: 03.06.2013

(45) Date of publication: 20.09.2014 Bull. № 26

Mail address:

119991, Moskva, V-296, GSP-1, Leninskij pr-kt, 65,
RGU nefti i gaza imeni I.M. Gubkina, otdel
zashchity intellektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Dedov Aleksej Georgievich (RU),
Ivanova Ekaterina Aleksandrovna (RU),
Belousova Elena Evgen'evna (RU),
Kashcheeva Polina Borisovna (RU),
Karpova Elena Jur'evna (RU),
Idiatulov Rafet Kutuzovich (RU),
Kirpichnikov Mikhail Petrovich (RU),
Lobakova Elena Sergeevna (RU),
Vasil'eva Svetlana Gennad'evna (RU),
Solovchenko Aleksej Evgen'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Rossijskij
gosudarstvennyj universitet nefti i gaza imeni
I.M. Gubkina" (RU)

(54) **BIODEGRADABLE COMPOSITE SORBENT OF OIL AND OIL PRODUCTS**

(57) Abstract:

FIELD: oil-and-gas industry.

SUBSTANCE: proposed sorbent comprises thermoplastic polymer with fibre-forming properties produced by aerodynamic forming and unsterile Sphagnum plants incorporated with thermoplastic polymer during its aerodynamic forming in amount of 10-50 wt % of polymer weight. Note here that material

formed of thermoplastic polymer features bulk density of 50-220 kg/m³ and fibre diameter of 4-41 mcm. Polymer is selected from the group including polypropylene or its copolymer with ethylene, copolymer of acrylonitrile with methyl acrylate.

EFFECT: higher efficiency of sorbent.
2 cl, 2 ex

Изобретение относится к новому композиционному сорбенту нефти и нефтепродуктов на основе растительного сырья - растений рода Сфагнум (Shpagnum) и может быть использовано при безотходной очистке от аварийных разливов нефти и нефтепродуктов природных и искусственных водоемов, сточных вод, жидких отходов производств, твердых поверхностей, а также в качестве превентивной меры. Указанный материал возможно использовать на всех объектах, связанных с добычей и транспортировкой (в том числе, на подводных трубопроводах) нефти.

Нефть и нефтепродукты относятся к высокотоксичным загрязняющим веществам, воздействие которых может нарушать равновесие экосистем, особенно при локализации в донных отложениях. Учитывая возрастающие объемы добычи нефти, в том числе, при освоении шельфов, указанная проблема является особенно острой, а совершенствование сорбционных методов очистки, как наиболее эффективных в ряду физико-химических способов, является актуальной задачей.

Известен сорбционный препарат (RU №2307707, 2007) содержащий торфяной наполнитель и органический активатор. В качестве торфяного наполнителя используют нестерильный верховой сфагновый мох или верховой слаборазложившийся сфагновый торф, а в качестве органического активатора - природный полимер арабиногалактан.

При этом полученный адсорбент недостаточно эффективен вследствие сыпучей структуры, приводящей к сложностям нанесения его на поверхность акватории, невозможности использования на дне акватории. Кроме того, сбор и утилизация использованного сорбента проблематичны.

Более близким к изобретению является волокнисто-пористый сорбент, получаемый автогидролизом целлюлозосодержащего сырья при высокой температуре и давлении с последующей декомпрессией. При этом в качестве целлюлозосодержащего сырья используют отходы деревообработки, смешанные со вспененным полистиролом при определенном соотношении компонентов (RU №2435641, 2010). Полученный сорбент содержит от 10 до 60% масс. древесных отходов.

Известный сорбент обладает низкими показателями нефтеемкости и маслосемкости. При содержании древесных отходов 20% максимальный показатель нефтеемкости равен 8,84 г/г и максимальный показатель маслосемкости равен 9,48 г/г.

Кроме того, указанному сорбенту свойственна низкая степень утилизации значительной части тяжелых фракций нефти и нефтепродуктов, осевших на дно после аварийного разлива.

Недостатком данного сорбента является также использование отходов деревообработки - древесных опилок хвойных пород деревьев, в которых содержится не природный протолигнин, а измененные лигнинсодержащие вещества или смеси веществ, оказывающие токсическое и мутагенное действие, что снижает степень его экологичности. При этом, при хранении отходов деревообработки, содержащиеся вещества имеют свойство самовозгораться с выделением сернистых, азотистых и других вредных соединений, что требует соблюдения определенных условий хранения лигносодержащих сорбентов.

Таким образом, данный сорбент не является достаточно эффективным.

Задача изобретения состоит в получении эффективного универсального композиционного материала, соответствующего всем требованиям, предъявляемым к нефтяным сорбентам: высокая сорбционная емкость по нефти и нефтепродуктам, плавучесть, хорошая удерживающая способность и биоразлагаемость.

Поставленная задача достигается созданием биоразлагаемого композиционного сорбента, содержащего термопластичный полимер с волокнообразующими свойствами,

полученный методом аэродинамического формования, и наполнитель, представляющий собой нестерильные растения рода Сфагнум (Sphagnum), инкорпорированный в термопластичный полимер в процессе его формования в количестве 10-50% от массы термопластичного полимера.

5 Предпочтительно термопластичный полимер имеет объемную плотность 50-220 кг/м³, диаметр волокон 4-41 мкм и выбран из группы полипропилен или его сополимер, сополимер акрилонитрила с метилакрилатом.

Технический результат заключается в повышении эффективности сорбента, в частности, в повышении его емкостных характеристик по нефти и нефтепродуктам
10 (сорбционная емкость составляет не менее 40-70 г/г сорбента в зависимости от плотности нефти и нефтепродуктов), плавучести (не менее 3 суток), удерживающих способностей (не менее 5 минут).

Получение нетканых полимерных волокон, содержащих в качестве наполнителя нестерильные растения рода Сфагнум (Sphagnum), осуществляют методом
15 аэродинамического формования. Метод аэродинамического формования описан, например, в Роговин З.А. Основы химии и технологии производства химических волокон т. II, М., Химия, 1965. С.186-195. При этом исходное полимерное сырье в виде гранул расплавляют в плавильном устройстве - экструдере, либо растворяют в растворителе,
20 например, диметилформамиде и фильтруют для удаления примесей. К расплаву или раствору полимера добавляют предварительно подготовленные нестерильные растения рода Сфагнум (Sphagnum) и продавливают через фильерный блок. Выходящие из фильеры струи с помощью соплового устройства вытягивают и направляют на поверхность приемного устройства. Одновременно на поверхность приемного
25 устройства из форсунок подают осадительную ванну. В результате чего происходит отверждение волокон и формируется структура волокнистого полимерного холста, в который инкорпорированы нестерильные растения рода Сфагнум (Sphagnum). Сформованный холст полимерного нетканого материала снимают с приемной поверхности, отмывают от растворителя в промывном устройстве и высушивают в
30 сушилке при температуре 70÷100°С.

30 Полипропиленовые волокна формуют из расплавов полимеров пропилена или его сополимеров. Сополимер акрилонитрила с метилакрилатом формуют из его раствора в диметилформамиде. Возможно использование также других видов термопластичного полимера, в частности, полиэфирных полимеров. В данном случае волокна формуют из расплавов различных полимеров, в частности из расплава полиэтилентерефталата,
35 полибутилентерефталата, поликарбоната, полиакрилата и других.

Процедура предварительной подготовки нестерильного растения рода Сфагнум (Sphagnum) заключается в следующем. Сначала исходное растительное сырье, например, нестерильный сфагновой мох (Sphagnum) различных видов сушат либо в естественных
40 условиях при комнатной температуре, либо в сушильном шкафу, при температуре 50-70°С, до постоянного веса, контролируемого с помощью электронных весов. Время сушки зависит от содержания влаги в исходном материале и может варьироваться от нескольких дней до нескольких часов. Далее высушенный сфагновый мох измельчают в виброшаровой мельнице с электроприводом. Помол осуществляют в стальном стакане с крышкой, частично заполненном шариками диаметром около 5-6 мм из того же
45 материала, что и стакан. Количество шариков - 2 или 3 штуки. Дисперсность материала после измельчения составляет 50-60 мкм. Инкорпорирование измельченных нестерильных растений рода Сфагнум (Sphagnum) проводят в процессе получения полимерных волокон из расплавов или растворов методом аэродинамического

формования. Количество вводимого наполнителя может составлять от 10 до 50% от массы термопластичного полимера, предпочтительно, 30% масс.

Используемые в качестве наполнителя растения рода Сфагнум (*Sphagnum*), в частности, сфагнум дубравный (*Sphagnum nemoreum*), сфагнум компактный (*Sphagnum compactum*), сфагнум оттопыренный (*Sphagnum squarrosum*), благодаря волокнисто-пористой структуре и высоким адсорбционными свойствам, играют роль как структур дополнительной аккумуляции нефти и нефтепродуктов, так и источника биогенных элементов для заселения данных материалов аборигенными бактериями-нефтедеструкторами окружающей среды. Кроме этого, пористая структура используемого наполнителя способствует накоплению в своих порах кислорода, тем самым повышая скорость окисления нефти и нефтепродуктов аборигенными бактериями-нефтедеструкторами.

При этом введение достаточного количества нестерильного растения рода Сфагнум (*Sphagnum*) на стадии формования термопластичного полимера (нетканого полимерного материала) аэродинамическим методом позволяет получить неожиданный дополнительный эффект, а именно, повышение пористости целевого сорбента и, как следствие, увеличение адсорбционных показателей, а также более высокой степени заселения данного материала бактериями - нефтедеструкторами и аборигенными микроорганизмами за счет повышения сродства синтетического нетканого полимерного материала к биологическим объектам. Измельченные растения рода Сфагнум (*Sphasnum*) служат основой для прикрепления и иммобилизации клеток аборигенных бактерий-нефтедеструкторов, а также обеспечивают данные бактерии-нефтедеструкторы необходимыми биогенными питательными элементами для поддержания физиолого-биохимического потенциала бактериальной клетки.

Кроме того, данные измельченные нестерильные растения рода Сфагнум (*Sphagnum*) (клеточные структуры) способствуют разложению полимерного нетканого волокна микроорганизмами на короткие фрагменты, тем самым делая данный материал биоразлагаемым. В результате исключается необходимость утилизации отработанных материалов.

Возможно использовать термопластичный полимер с объемной плотностью 50-220 кг/м³ и диаметром волокон 4-41 мкм, содержащий в своей структуре поры (межволоконное пространство) оптимального размера, позволяющие сорбенту не только насыщаться за минимально короткий срок, но и удерживать сорбируемый продукт. В результате сорбционная емкость матрицы составляет от 40 до 70 г/г (в зависимости от плотности нефти и нефтепродуктов).

Под термином «нефть и нефтепродукты» в рамках данной заявки понимают такие, в частности, продукты, как нефти различного происхождения, продукты ее первичной и вторичной переработки, как, например, топлива, горюче-смазочные материалы, остаточные нефтепродукты, отходы нефтепереработки, углеводородное сырье.

Схема применения описываемого материала заключается в следующем: для извлечения нефтяных углеводородов из водных сред сорбирующее полотно укладывают на поверхность нефтяной пленки, пленки нефтепродуктов или водно-органической эмульсии. В результате волнения водной среды сорбент погружается в толщу эмульсии, где происходит избирательная адсорбция нефти из смешанной среды на полимерных волокнах. При ликвидации нефтяных пленок с поверхности воды в стоячих водоемах сорбирующее полотно расстилается на поверхность нефтяного пятна. Материал является универсальным сорбентом, позволяющим собирать углеводороды легких, средних и тяжелых фракций нефти, а также нефтепродукты. При этом, инкорпорированные и

равномерно распределенные растения рода Сфагнум (*Sphagnum*) в структуре нетканого полимерного волокна - термопластичного полимера, способствуют его разложению микроорганизмами на короткие фрагменты, тем самым делая данный материал биоразлагаемым. В результате исключается необходимость утилизации отработанных

5 материалов.

Приведенные примеры иллюстрируют, но не ограничивают данное изобретение.

Пример 1

Для сбора тонких пленок нефти и нефтепродуктов с водной поверхности используют биоразлагаемый композиционный сорбент на основе полипропилена или его сополимера

10 с этиленом (термопластичный полимер), имеющего объемную плотность 133 кг/м^3 и диаметр волокон 5-10 мкм. Данный композиционный сорбент содержит 30% от массы термопластичного полимера высушенного и измельченного растения рода Сфагнум (*Sphagnum*) - Сфагнума дубравного (*Sphagnum nemoreum*) от массы термопластичного полимера. Указанный сорбент помещают на участок загрязненной акватории. Сорбент,

15 имеющий указанные характеристики, обладает сорбционной емкостью 40 г нефти (плотность 889 кг/м^3) на г сорбента, плавучестью не менее суток, временем удержания сорбата не менее 10 минут при удалении сорбента с сорбатом с поверхности акватории.

Пример 2

Для сбора нефти и нефтепродуктов на дне акваторий используют композиционный сорбент на основе сополимера акрилонитрила с метилакрилатом (термопластичный полимер), имеющего объемную плотность 80 кг/м^3 и диаметр волокон 25-28 мкм. Данный композиционный сорбент содержит 10% от массы термопластичного полимера высушенного и измельченного растения рода Сфагнум (*Sphagnum*) - Сфагнума

25 компактного (*Sphagnum compactum*) от массы термопластичного полимера. Указанный материал, благодаря низкой плавучести, погружается на донный участок загрязненной акватории, адсорбируя при этом нефть и нефтепродукты с водной поверхности. Сорбент, имеющий указанные характеристики, обладает сорбционной емкостью 35 г нефти (плотность 889 кг/м^3) на г сорбента, временем удержания сорбата не менее 10 минут

30 при удалении сорбента с сорбатом с поверхности акватории.

Использование в сорбенте других видов термопластичных полимеров и других оговоренных выше концентраций наполнителя приводит к аналогичным результатам.

Таким образом, описываемый биоразлагаемый композиционный сорбент обладает высокими емкостными характеристиками. Так, коэффициент нефтеемкости данного сорбента выше в 4-5 раз аналогичного коэффициента известного сорбента, коэффициент нефтеемкости по мазуту составляет 70 г/г. Описываемый сорбент позволяет собирать нефть и нефтепродукты с твердых поверхностей или с поверхности акваторий в количестве, превышающем не менее чем в 40-70 раз собственный вес, удерживать длительное время сорбат при удалении его с места разлива. Включение измельченных

40 растений рода Сфагнум (*Sphagnum*) способствует биоразложению нетканого полимерного волокна. В результате исключается необходимость утилизации отработанных материалов. Обладая высоким сродством к нефти и нефтепродуктам, сорбент способен поглощать нефтяные пленки различной толщины, а также избирательно извлекать нефть из водно-органических эмульсий. Одной из сфер

45 применения сорбента является также извлечение нефти и нефтепродуктов из смешанных сред в качестве фильтрующего материала при очистке балластных вод судов, сточных и других вод, отходов производства. Особенностью сорбента является возможность его применения в подводных условиях.

Формула изобретения

1. Биоразлагаемый композиционный сорбент нефти и нефтепродуктов, содержащий термопластичный полимер с волокнообразующими свойствами, полученный методом аэродинамического формования, и наполнитель, представляющий собой нестерильные растения рода Сфагнум (*Sphagnum*), инкорпорированный в термопластичный полимер в процессе его аэродинамического формования в количестве 10-50% от массы термопластичного полимера.

2. Биоразлагаемый композиционный сорбент по п.1, отличающийся тем, что материал, сформованный из термопластичного полимера, имеет объемную плотность 50-220 кг/м³, диаметр волокон 4-41 мкм, а полимер выбран из группы, включающей полипропилен или его сополимер с этиленом, сополимер акрилонитрила с метилакрилатом.

15

20

25

30

35

40

45