



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/30 (2018.02); B01J 20/3014 (2018.02); C02F 1/28 (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2017127045, 27.07.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.07.2017Дата регистрации:
13.07.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.07.2017

(45) Опубликовано: 13.07.2018 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой
Т.М.

(72) Автор(ы):

Фам Тхань Минь (VN),
Лебедева Ольга Евгеньевна (RU),
Ле Ван Тхуан (VN)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU),
Зуйтанский университет (VN)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2547496 C2, 10.04.2015. RU
2134155 C1, 10.08.1999. SU 1766495 A1,
07.10.1992. IVO SAFARIC ET AL, Microwave
assisted synthesis of magnetically responsive
composite materials. IEEE transactions on
magnetics, vol. 49, N0.1, January 2013.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения композиционного сорбента с магнитными свойствами, который может быть использован для очистки промышленных сточных вод. Способ включает подготовку взвеси магнетита, путем диспергирования магнетита Fe_3O_4 в 1-5% растворе поливинилового спирта и перемешивании при 80°C в течение 20 минут с получением взвеси магнетита в поливиниловом спирте, добавление в полученную взвесь отходов кофе в массовом отношении 1:2-6, перемешивание при 80°C в течение одного часа, фильтрацию образовавшейся взвеси и сушку полученного композита при 105°C

до постоянной массы с последующим измельчением. При этом осуществляют предварительную подготовку отходов кофе путем промывания отходов кофе дистиллированной водой, нагретой до 50°C, до исчезновения окраски кофе и нейтральной среды, отфильтровывания осадка, сушки в конвекционной печи при температуре 105°C в течение 5 часов и обработки 0,5 М раствором щелочи в течение 24 часов при комнатной температуре, причем на 1 часть кофейной гущи берут не менее 10 массовых частей щелочи. Изобретение обеспечивает более высокую сорбционную емкость магнитного сорбента. 3 ил., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 20/30 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 20/30 (2018.02); B01J 20/3014 (2018.02); C02F 1/28 (2018.02)(21)(22) Application: **2017127045, 27.07.2017**(24) Effective date for property rights:
27.07.2017Registration date:
13.07.2018

Priority:

(22) Date of filing: **27.07.2017**(45) Date of publication: **13.07.2018 Bull. № 20**

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul. Pobedy,
85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Lebedeva Olga Evgenevna (VN),
Pham Thanh Minh (RU),
Le Van Thuan (VN)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU),
Duy Tan University (VN)**(54) **METHOD FOR OBTAINING THE COMPOSITE SORBENT WITH MAGNETIC PROPERTIES**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention refers to the method for producing the composite sorbent with magnetic properties that can be used for purification of industrial wastewater. Method includes preparing the slurry of magnetite, by means of dispersing Fe₃O₄ in the 1–5 % solution of polyvinyl alcohol and stirring at 80 °C for 20 minutes in order to obtain the slurry of magnetite in polyvinyl alcohol, adding of coffee waste in the ratio from 1:2 up to 6 into the obtained slurry, stirring at 80 °C for one hour, filtering the formed slurry, and drying the resulting composite at 105 °C up to the constant

weight, followed by grinding. Preliminary preparation of coffee wastes is carried out by means of washing the coffee waste with distilled water heated up to 50 °C until the color of coffee and neutral medium disappears and the precipitate is filtered out, drying in the convection oven at 105 °C for 5 hours and treating with 0.5 M alkali solution for 24 hours at the room temperature, with at least 10 weight parts of alkali taken per 1 part of the coffee-grounds.

EFFECT: invention provides for the higher sorption capacity of the magnetic sorbent.

1 cl, 3 dwg, 5 ex

Изобретение относится к технологии получения композиционных сорбентов, которые могут быть использованы для очистки промышленных сточных вод.

В последнее десятилетие появилась и развивается перспективная идея использования для очистки сточных вод так называемых «сорбентов нулевой стоимости», составные части которых сами являются отходами каких-либо процессов. Применение для очистки воды сорбентов, полученных из отходов, позволяет снизить затраты и превращает отходы в сырье для получения полезных материалов.

Имеется ряд научно-исследовательских работ, посвященных разработке сорбентов из нетрадиционного сырья, в том числе – растительного; новым перспективным сырьем для приготовления сорбентов некоторые авторы считают отходы молотого кофе в виде кофейной гущи. Однако отделение от очищаемого раствора и регенерация таких сорбентов до сих пор представляет проблему, которая сдерживает широкое применение таких сорбционных материалов.

Магнитная сепарация является перспективным методом для отделения порошкообразных адсорбентов от раствора. Наиболее распространенным магнитным материалом, который добавляют к сорбентам для придания им магнитных свойств, является смешанный оксид железа Fe_3O_4 (далее магнетит, магнитный порошок).

Известен способ получения композиционного сорбента путем пропитки необработанных отходов кофе взвесью гидрата оксида железа (Ivo Safarik, Katerina Horska, Barbora Svobodova, Mirka Safarikova. *Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal. Eur Food Res Technol* (2012) 234:345–350). Полученные материалы применяли для адсорбции красителей.

Способ включает следующие стадии: получение ферромагнитной жидкости с содержанием частиц оксида железа диаметра от 10 до 20 нм 25 мг/мл и пропитку отходов кофе этой феррожидкостью, для чего 5 г отходов кофе помещали в 40 мл метанола и добавляли 5мл феррожидкости.

Однако вышеуказанный способ и полученные данным способом композиционные сорбенты обладают рядом недостатков:

- а) Применяется высокотоксичный реагент - метанол.
- б) Основой для композиционного материала служат необработанные отходы кофе, обладающие низкой сорбционной емкостью.

Ближайшим аналогом настоящего изобретения является способ получения композиционного материала с магнитными свойствами, включающий смешение отходов кофе с магнитными частицами путем погружения отходов кофе в раствор сульфата железа (0,36г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ на 100 мл воды), добавления к полученной взвеси по каплям при перемешивании 1М NaOH до pH 10-12, разбавление водой до 200 мл, обработку в микроволновой печи в течение 10 минут при максимальной мощности, промывание полученного композита дистиллированной водой и сушку на воздухе. (Ivo Safarik, Katerina Horska, Kristyna Pospiskova, Zdenka Maderova, and Mirka Safarikova. *Microwave Assisted Synthesis of Magnetically Responsive Composite Materials. IEEE Transactions on magnetics*, vol. 49, N0.1, January 2013).

Вышеуказанный способ и полученные данным способом композиционные материалы обладают следующим недостатком: основой для композиционного материала служат необработанные отходы кофе, обладающие низкой сорбционной емкостью, что не позволяет использовать их в системах очистки промышленных сточных вод.

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения высокоэффективного композиционного магнитного сорбента из отходов кофе в виде кофейной гущи.

Технический результат – повышение площади удельной поверхности отходов кофе в виде кофейной гущи, что обеспечивает более высокую сорбционную емкость магнитного сорбента.

Указанный технический результат достигается тем, что в способ получения композиционного материала с магнитными свойствами, включающий смешение отходов кофе с магнитными частицами, промывание полученных композитов дистиллированной водой и сушку, внесены следующие новые признаки:

- отходы кофе в виде кофейной гущи обрабатывают 0,5 М раствором щелочи в течение 24 часов при комнатной температуре, что увеличивает площадь удельной поверхности отходов кофе, при этом на 1 часть кофейной гущи берут не менее 10 массовых частей щелочи;

- в качестве магнитных частиц используют магнетит Fe_3O_4 , который диспергируют в 1-5% растворе поливинилового спирта путем перемешивания при 80°C в течение 20 минут;

- обработанные щелочью кофейные отходы добавляют в полученную взвесь магнетита в поливинилового спирта в массовом отношении кофейные отходы к магнетиту 2-6:1, и продолжают перемешивание при 80°C в течение одного часа;

- сушку полученного композита проводят при 105°C до постоянной массы.

Таким образом, получают магнитные сорбенты с различным содержанием сорбционно-активного компонента.

Предложенный способ характеризуют следующие фигуры:

Фиг.1. Дифрактограмма образцов синтезированного и стандартного магнетита Fe_3O_4 , полученная на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Япония) с детектором D/teX Ultra. Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $Cu\ K\alpha$ -излучения (длина волны $\lambda=1.54178\text{ \AA}$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 250 мА. Съемку проводили в кварцевых кюветах. Для закрепления порошковых образцов не использовали растворители. Параметры съемки интервал углов $2\theta = 5-85^\circ$, шаг по $2\theta = 0.02^\circ$, скорость регистрации спектров 37 мин. Качественный анализ полученных рентгенограмм и профильный анализ спектров, определение значений параметров решетки проводили с помощью программы PDXL Qualitative Analysis при использовании баз данных ICDD (PDF 2008).

Фиг. 2. ИК-спектр образцов отходов кофе, обработанных щелочью (линия 1), и композиционных сорбентов, полученных по примерам 1,2,3,4,5 (линии 2,3,4,5,6 соответственно). ИК-спектры поглощения образцов регистрировали в диапазоне 400-4000 cm^{-1} со следующими параметрами: число сканов пробы 32; число сканов 32; разрешение 4,000; усиление 8,0; скорость зеркала 0,6329; диафрагма 100,00. Анализ полученных ИК-спектров, определение значений волновых чисел проводили с помощью программного комплекса OMNIC (версия 7.3) при использовании автофильтра, базовой коррекции.

Фиг. 3. Таблица «Состав и сорбционные свойства образцов, полученных по примерам 1-5».

Способ реализуют следующим образом.

Магнетит помещают в 1-5% раствор поливинилового спирта и диспергируют путем перемешивания при 80°C в течение не менее 20 мин. Затем добавляют кофейную гущу, которую предварительно промывают дистиллированной водой, нагретой до 50°C до исчезновения окраски кофе и нейтральной среды, затем осадок отфильтровывают и

сушат в конвекционной печи при температуре 105°C в течение 5 часов, затем обрабатывают 0,5 М раствором щелочи в течение 24 часов при комнатной температуре. Массовое отношение подготовленных кофейных отходов к магнетиту 2-6:1.

Продолжают перемешивание при 80°C в течение 1 часа. Образовавшуюся взвесь фильтруют и сушат при 105°C до постоянной массы. После этого композит измельчают в мелкий порошок.

Описание способа поясняется следующими примерами

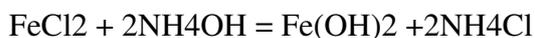
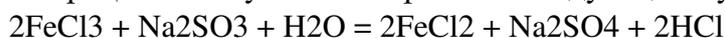
Получение магнитного композиционного сорбента в соотношении магнетит : отходы кофе 1:2

10 Подготовка отходов кофе

Отходы кофе в виде кофейной гущи промывают дистиллированной водой, нагретой до 50°C, для удаления водорастворимых загрязнителей. Промывку проводят до исчезновения окраски кофе и нейтральной среды. Затем осадок отфильтровывают и сушат в конвекционной печи при температуре 105°C в течение 5 часов. Высушенные отходы кофе измельчают до порошкообразного состояния и просеивают через сито с отверстиями размером 0.315 мм. Затем полученный порошок помещают в раствор NaOH концентрации 0.5М на 24 часа при соотношении 1 массовая часть подготовленных отходов кофе на не менее 10 частей щелочи, промывают дистиллированной водой до практически нейтральной реакции. Сушат в конвекционной печи при температуре 105°C в течение 5 часов и измельчают.

Получение магнетита

Для получения магнетита Fe₃O₄, в 100 мл дистиллированной воды растворяли 3,3 г FeCl₃·6H₂O, по каплям добавляли 5 мл 5% раствора Na₂SO₃ и быстро вливали 10 мл 25% водного раствора аммиака, перемешивали при 80°C в течение 1 ч, промывали дистиллированной водой и сушили при 105°C в течение 5 часов. Происходящие при этом процессы могут быть выражены следующими уравнениями:



Использование аммиака позволяет создать мягкие условия соосаждения оксидов, что благоприятствует протеканию реакции с образованием высокодисперсного магнетита состава Fe₃O₄. Рентгеновская дифрактограмма полученного образца магнетита Fe₃O₄ в сравнении с стандартным образцом представлена на фиг.1 и подтверждает возможность использования магнетита как полученного по описанному способу, так и стандартного.

Получение магнитного композиционного сорбента

Магнетит в количестве 1 г поместили в 30 мл 5% раствора поливинилового спирта и диспергировали с помощью перемешивания при 80°C в течение 20 мин, затем добавили 2 г кофейной гущи, предварительно обработанной 0,5 М раствором щелочи по примеру 1, и продолжили перемешивание в течение 1 часа при той же температуре.

Образовавшуюся взвесь отфильтровали с помощью воронки Бюхнера, с использованием фильтровальной бумаги и вакуумного насоса. Затем композит с фильтра количественно перенесли в фарфоровую чашку и сушили при 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого композит измельчили в мелкий порошок с использованием ступки и просеяли через сито с отверстиями размером 0,315 мм. ИК-спектр образца представлен на фиг.2 (линия 2).

Пример 2. Получение магнитного композиционного сорбента в соотношении магнетит : отходы кофе 1:3

Магнетит в количестве 1 г поместили в 30 мл 4% раствора поливинилового спирта и диспергировали с помощью ультразвука. Далее раствор перемешивали при 80°C в течение 20 мин, добавили 3 г кофейной гущи, обработанной 0,5 М раствором щелочи по примеру 1, и продолжили перемешивание в течение 1 часа при той же температуре. Образовавшуюся взвесь отфильтровали с помощью воронки Бюхнера, с использованием фильтровальной бумаги и вакуумного насоса. Затем композит с фильтра количественно перенесли в фарфоровую чашку и сушили при 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого композит измельчили в мелкий порошок с использованием ступки и просеяли через сито с отверстиями размером 0,315 мм. ИК-спектр образца представлен на фиг.2 (линия 3).

Пример 3. Получение магнитного композиционного сорбента в соотношении магнетит : отходы кофе 1:4.

Магнетит в количестве 1 г поместили в 30 мл 3% раствора поливинилового спирта и диспергировали с помощью ультразвука. Далее раствор перемешивали при 80°C в течение 20 мин, добавили 4 г кофейной гущи, обработанной 0,5 М раствором щелочи по примеру 1, и продолжили перемешивание в течение 1 часа при той же температуре. Образовавшуюся взвесь отфильтровали с помощью воронки Бюхнера, с использованием фильтровальной бумаги и вакуумного насоса. Затем композит с фильтра количественно перенесли в фарфоровую чашку и сушили при 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого композит измельчили в мелкий порошок с использованием ступки и просеяли через сито с отверстиями размером 0,315 мм. ИК-спектр образца представлен на фиг.2 (линия 4).

Пример 3а. Получение магнитного композиционного сорбента в соотношении магнетит : отходы кофе 1:4.

Полученный Fe_3O_4 в количестве 1 г поместили в 30 мл 2% раствора поливинилового спирта и диспергировали с помощью ультразвука. Далее раствор перемешивали при 80°C в течение 20 мин, добавили 4 г кофейной гущи, обработанной 0,5 М раствором щелочи, и продолжили перемешивание в течение 1 часа при той же температуре. Образовавшуюся взвесь отфильтровали с помощью воронки Бюхнера, с использованием фильтровальной бумаги и вакуумного насоса. Затем композит с фильтра количественно перенесли в фарфоровую чашку и сушили при 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого композит измельчили в мелкий порошок с использованием ступки и просеяли через сито с отверстиями размером 0,315 мм. ИК-спектр образца соответствует образцу, полученному по примеру 3 (линия 4 на фиг.2).

Пример 4. Получение магнитного композиционного сорбента в соотношении магнетит : отходы кофе 1:5

Магнетит в количестве 1 г поместили в 30 мл 2 % раствора поливинилового спирта и диспергировали с помощью ультразвука. Далее раствор перемешивали при 80°C в течение 20 мин, добавили 5 г кофейной гущи, обработанной 0,5 М раствором щелочи по примеру 1, и продолжили перемешивание в течение 1 часа при той же температуре. Образовавшуюся взвесь отфильтровали с помощью воронки Бюхнера, с использованием фильтровальной бумаги и вакуумного насоса. Затем композит с фильтра количественно перенесли в фарфоровую чашку и сушили при 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого композит измельчили в мелкий порошок с использованием ступки и просеяли через сито с отверстиями размером 0,315 мм. ИК-спектр образца представлен на фиг.2 (линия 5).

Пример 5. Получение магнитного композиционного сорбента в соотношении магнетит : отходы кофе 1 : 6.

Полученный Fe_3O_4 в количестве 1г поместили в 30 мл 1% раствора поливинилового спирта и диспергировали с помощью ультразвука. Далее раствор перемешивали при 80°C в течение 20 мин, добавили 6 г кофейной гущи, обработанной 0,5 М раствором щелочи по примеру 1, и продолжили перемешивание в течение 1 часа при той же температуре. Образовавшуюся взвесь отфильтровали с помощью воронки Бюхнера, с использованием фильтровальной бумаги и вакуумного насоса. Затем композит с фильтра количественно перенесли в фарфоровую чашку и сушили при 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы. После этого композит измельчили в мелкий порошок с использованием ступки и просеяли через сито с отверстиями размером 0,315 мм. ИК-спектр образца представлен на фиг.2 (линия б).

Сорбционную способность полученных образцов сорбента определяли по отношению к метиленовому голубому, для чего 0,1 г магнитного сорбента, полученного по примерам 1-5, помещали в 50 мл раствора с концентрацией метиленового голубого 50 мг/л, время контакта 24 часа, рН растворов поддерживали на уровне 9 добавлением 0,01М HCl или 0,01М NaOH. Затем частицы сорбента собирали с помощью магнита и определяли остаточную концентрацию метиленового голубого в растворе с применением спектрофотометра при длине волны 666 нм.

Результаты проверки сорбционной способности образцов, полученных по примерам 1-5, представлены в таблице на фигуре 3.

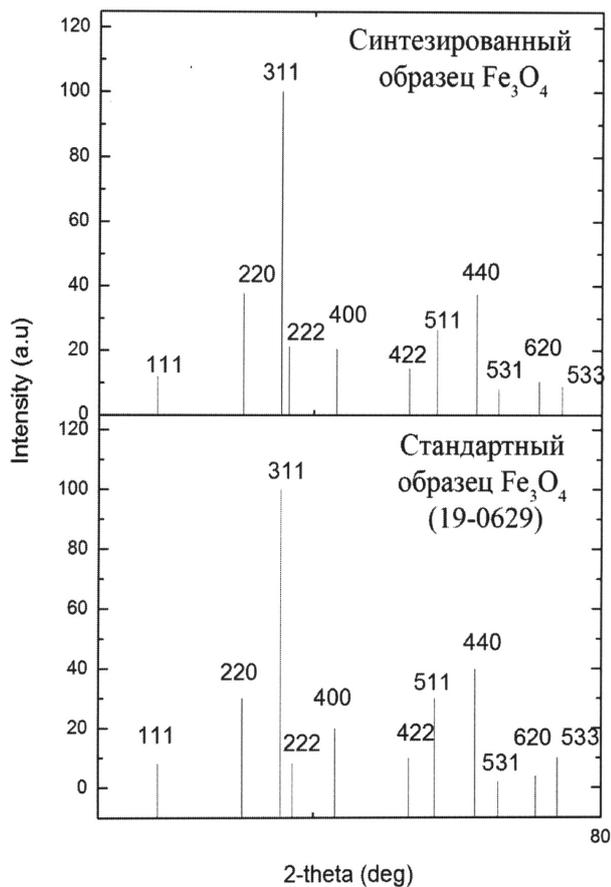
Из ИК-спектра на фигуре 2 можно заключить, что магнетит и концентрация ПВС практически не влияют на сорбционную активность композита. Из таблицы видно, что эффективность сорбции полученных композитов по отношению к метиленовому голубому концентрации 50 мг/л высока и достигает наибольшей величины 95% при максимальном содержании отходов кофе в композите.

Таким образом, предложенный способ позволяет получить магнитные композиционные сорбенты для многократного использования из отходов кофе в виде кофейной гущи с высокой сорбционной емкостью по отношению к загрязнителям сточных вод.

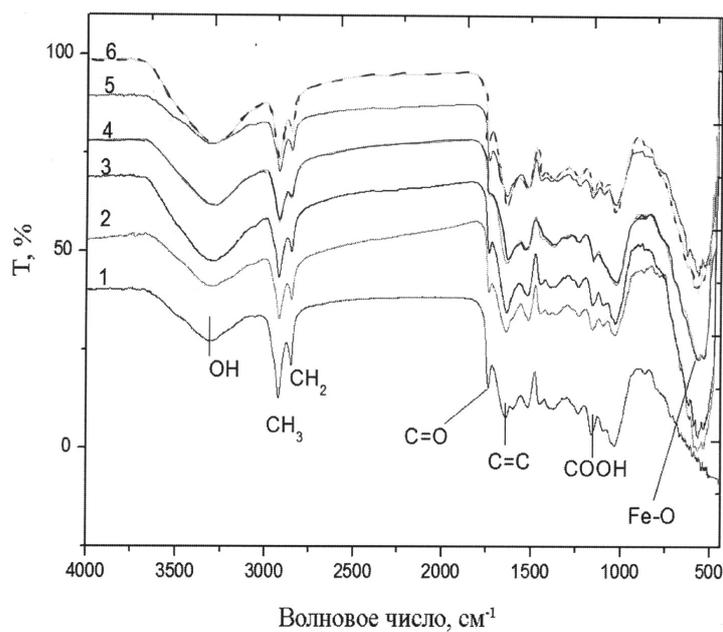
(57) Формула изобретения

Способ получения композиционного материала с магнитными свойствами из отходов кофе, включающий смешение отходов кофе с магнитными частицами, сушку готового композита, отличающийся тем, что отходы кофе в виде кофейной гущи предварительно промывают дистиллированной водой, нагретой до 50°C, до исчезновения окраски кофе и нейтральной среды, затем осадок отфильтровывают и сушат в конвекционной печи при температуре 105°C в течение 5 часов, после чего обрабатывают 0,5 М раствором щелочи в течение 24 часов при комнатной температуре, при этом на 1 часть кофейной гущи берут не менее 10 массовых частей щелочи; в качестве магнитных частиц используют магнетит Fe_3O_4 , который диспергируют в 1-5% растворе поливинилового спирта путем перемешивания при 80°C в течение 20 минут, после чего в полученную взвесь магнетита в поливиниловом спирте добавляют обработанные кофейные отходы в массовом отношении кофейные отходы к магнетиту 2-6:1, и продолжают перемешивание при 80°C в течение одного часа, образовавшуюся взвесь фильтруют, после чего проводят сушку полученного композита при 105°C до постоянной массы с последующим измельчением.

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО
СОРБЕНТА С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**



ФИГ.1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО
СОРБЕНТА С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Фиг.2

Состав и сорбционные свойства образцов, полученных по примерам 1-5				
Таблица				
Образец	Масса отходов кофе, обработанных щелочью, г	Концентрация ПВС, %	Масса Fe ₃ O ₄ , г	Эффективность сорбции метиленового голубого, %
Пример 1	2	5,0	1	83
Пример 2	3	4,0	1	88
Пример 3	4	3,0	1	92
Пример 3а	4	2,0	1	92
Пример 4	5	2,0	1	93
Пример 5	6	1,0	1	95

Фиг.3