# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2020.07.24

(21) Номер заявки

201691732

(22) Дата подачи заявки

2014.08.25

(51) Int. Cl. **B01J 20/32** (2006.01) **C02F 1/28** (2006.01) **C09K 3/18** (2006.01) **B01J 20/10** (2006.01) **B01J 20/28** (2006.01) C02F 101/32 (2006.01)

(56) US-A1-2007189944

DE-A1-1951222

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ПЕСОК, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПЕСКА, СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ЗАГРЯЗНЯЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО-ВОДА С ПОМОЩЬЮ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПЕСКА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПЕСКА

(31) 10 2014 102 468.0; 10 2014 103 530.5

2014.02.25; 2014.03.14 (32)

(33)DE

(43) 2017.01.30

(86) PCT/EP2014/067995

(87) WO 2015/128010 2015.09.03

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

ШНАЙДЕР УТЕ МАРГИТТА (DE)

(72) Изобретатель:

Шнайдер Юрген (DE)

(74) Представитель:

Харин А.В., Стойко Г.В., Буре Н.Н.

(RU)

Изобретение (57) относится наноструктурированному песку, способу наноструктурированного песка, к способу разделения смеси загрязняющее вещество-вода и к применениям наноструктурированного песка, где наноструктурированный песок отличается тем, что по меньшей мере часть песчаных зерен имеет поверхность, структурированную, по меньшей мере, частично одной или более чем одной наночастицей на основе кремния. Способ получения наноструктурированного песка отличается тем, что он включает или состоит из следующих стадий: а) обеспечение песка, содержащего одно или более чем одно песчаное зерно, б) обеспечение одной или более чем одной наночастицы на основе кремния в жидкости-носителе, в) смешивание песка со стадии а) с наночастицей(ами) в жидкости-носителе со стадии б) и затем г) нагревание смеси песок-наночастица-жидкость-носитель со стадии в) до тех пор, пока, по меньшей мере, некоторая часть песка со стадии а) не будет обладать поверхностью, которая, по меньшей мере, частично структурирована наночастицей(ами) на основе кремния со стадии б).

#### Область техники

Изобретение относится к наноструктурированному песку, способу изготовления наноструктурированного песка, способу разделения смеси загрязняющее вещество-вода и применениям наноструктурированного песка в соответствии с независимыми пунктами формулы изобретения настоящей заявки.

## Предшествующий уровень техники

При добыче сырой нефти сырую нефть главным образом извлекают в виде смеси нефть-вода. Если во время добычи нефти внутреннее давление месторождения снижается (первичная добыча), давление подачи может быть повышено, в частности посредством нагнетания воды посредством подходящего оборудования (вторичная добыча). При вторичной добыче воду используют в количестве, примерно в три раза превышающем количество добываемой нефти. Таким образом, при получении примерно 26 миллионов литров нефти в сутки потребуется приблизительно 78 миллионов литров воды в сутки.

Для дальнейшей обработки нефти сначала ее надо выделить из смеси нефть-вода. Согласно способам, используемым в предшествующем уровне техники, в настоящее время в воде в виде остатка остается 7-10% нефти несмотря на фильтрацию. Так как в настоящее время данная смесь нефть-вода не может быть дополнительно очищена промышленным способом, загрязненную воду подают в так называемые отстойные бассейны для выпаривания воды и впоследствии спустя несколько лет для извлечения и сжигания отвержденной нефти.

Следовательно, используемый в настоящее время способ отделения 7-10% нефтяного остатка является как экологически, так и экономически неэффективным, так как і) отстойные бассейны должны быть построены на территории вокруг добычи нефти и таким образом могут приводить к загрязнению окружающей среды, іі) 7-10% нефтяной остаток нельзя использовать промышленно и ііі) используемая вода, вследствие выпаривания, не может быть повторно использована и, в частности, не может быть возвращена в процесс для добычи нефти.

Цели настоящего изобретения заключаются в обеспечении улучшенного способа отделения 7-10% нефтяного остатка, полученного во время добычи нефти, і) при котором уменьшен риск загрязнения окружающей среды, іі) увеличен выход нефти и/или ііі) используемую воду можно повторно использовать, например, для добычи нефти.

### Краткое описание изобретения

Указанные выше цели частично или полностью достигаются посредством предмета заявленного изобретения. Предпочтительные воплощения предложены в зависимых пунктах формулы изобретения и следующем описании.

Следовательно, первый вариант лсуществления настоящего изобретения относится к наноструктурированному песку, содержащему одно или более чем одно песчаное зерно, отличающемуся тем, что по меньшей мере часть данных песчаных зерен обладает поверхностью, которая, по меньшей мере, частично структурирована одной или более чем одной наночастицей на основе кремния.

Второй вариант осуществления настоящего изобретения относится к способу изготовления наноструктурированного песка по настоящему изобретению, отличающемуся тем, что способ включает следующие стадии или состоит из них:

- а) обеспечение песка, содержащего одно или более чем одно песчаное зерно,
- б) обеспечение одной или более чем одной наночастицы на основе кремния в жидкости-носителе.
- в) смешивание песка со стадии а) с одной или более чем одной наночастицей в жидкости-носителе со стадии б) и затем
- г) нагревание смеси песок-наночастица-жидкость-носитель со стадии в) до тех пор, пока по меньшей мере часть песка со стадии а) не будет обладать поверхностью, которая, по меньшей мере, частично структурирована одной или более чем одной наночастицей на основе кремния со стадии б).

Третий вариант осуществления изобретения относится к способу разделения смеси загрязняющее вещество-вода, отличающемуся тем, что способ включает следующие стадии или состоит из них:

- а) обеспечение смеси загрязняющее вещество-вода,
- б) обеспечение наноструктурированного песка по настоящему изобретению,
- в) добавление наноструктурированного песка со стадии б) к смеси загрязняющее вещество-вода со стадии а) до тех пор, пока по меньшей мере часть загрязняющих веществ не будет связана с поверхностью наноструктурированного песка,
- г) отделение по меньшей мере части смеси песок-загрязняющее вещество, образованной на стадии в), от воды и
- д) при необходимости, по меньшей мере, частичное отделение одного или более чем одного загрязняющего вещества от смеси песок-загрязняющее вещество.

Четвертый вариант осуществления настоящего изобретения относится к применению наноструктурированного песка по настоящему изобретению:

- а) для отделения одного или большего числа разных загрязняющих веществ от смеси загрязняющее вещество-вода,
  - б) в качестве барьерного слоя для воды в сельском хозяйстве,
  - в) в качестве барьерного слоя для воды для предупреждения эрозии почвы,

- г) в качестве барьерного слоя для воды при мелиорации земель в прибрежных областях,
- д) в качестве барьерного слоя для воды в случае затопления,
- е) в качестве барьерного слоя для воды и/или загрязняющих веществ на полигонах для захоронения отходов,
  - ж) в качестве барьерного слоя для воды при строительстве зданий,
  - з) в качестве барьерного слоя для воды в гражданском проектировании, и/или
  - и) в качестве песка для торможения для рельсовых транспортных средств,
  - к) в качестве барьерного слоя для смазок и/или нефтепродуктов, предпочтительно сырой нефти.

Если специалистами в данной области таковое считается необходимым, описанные выше воплощения изобретения могут содержать любую возможную комбинацию предпочтительных вариантов осуществления изобретения, описанных далее, в частности в зависимых пунктах формулы изобретения.

#### Краткое описание графических материалов

- Фиг. 1 контейнер со смесью вода-нефть и погружающейся смесью наноструктурированный песокнефть по настоящему изобретению;
- фиг. 2 контейнер со смесью вода-нефть и погруженной смесью наноструктурированный песокнефть по настоящему изобретению;
- фиг. 3 контейнер со смесью вода-нефть и гидрофобным наноструктурированным песком по настоящему изобретению, плавающим на поверхности воды, и погруженной смесью наноструктурированный песок-нефть по настоящему изобретению;
- фиг. 4 обычный песок (без нано) с дренированной водой и наноструктурированный песок (включая нано) с каплями воды по настоящему изобретению;
- фиг. 5а), 5б) и 5в) наноструктурированный песок по настоящему изобретению на стеклянной пластине (фиг. 5а); наноструктурированный песок по настоящему изобретению с моторным маслом (фиг. 5б); смесь, состоящая из наноструктурированного песка по изобретению и моторного масла (фиг. 5в).

#### Подробное описание изобретения

Неожиданно авторы изобретения обнаружили, что наноструктурированный песок по настоящему изобретению можно использовать для дополнительного разделения смеси нефть-вода (7-10% нефтяной остаток в воде), образованной во время добычи нефти, так как при использовании способа разделения по настоящему изобретению сырая нефть, находящаяся в воде, прочно связывается с поверхностью песка благодаря наноструктуре песка по настоящему изобретению. Для сравнения, обычный песок, т.е. песок, не являющийся наноструктурированным песком по настоящему изобретению, не образует прочной смеси песок-сырая нефть; как следствие, нефть вновь отделяется от песка, и вода, таким образом, не является необратимо очищенной. Согласно настоящему изобретению под прочной смесью песок-нефть подразумевается, что данная смесь не разделяется при обычных температурах окружающей среды. Однако прочная смесь песок-сырая нефть может быть в свою очередь разделена при применении дополнительных физических условий, таких как повышенное давление и/или повышенная температура, и/или при добавлении подходящих химических веществ, например добавлении подходящих поверхностно-активных веществ, предпочтительно не оказывающих негативного воздействия на окружающую среду биоразлагаемых поверхностно-активных веществ.

Полученную таким образом смесь нефть-песок можно отделять от воды, по меньшей мере частично, в соответствии с традиционными способами разделения, позволяя явственно уменьшить нефтяной остаток в воде. Предпочтительно, нефтяной остаток полностью отделяют от воды. Согласно настоящему изобретению это позволяет очищать воду благодаря физическим силам без использования химических веществ, снижая, таким образом, риск загрязнения окружающей среды.

Данная очищенная вода по настоящему изобретению может быть повторно использована и, в частности, возвращена в процесс для добычи нефти, что позволяет получить замкнутую циркуляцию воды и, таким образом, снизить затраты на водопотребление. В том случае, когда смесь нефть-песок полностью отделяют от воды, воду, в зависимости от ее исходного качества, можно даже использовать в качестве питьевой воды.

Кроме того, так как благодаря дополнительной очистке по настоящему изобретению смесь нефтьвода не нужно хранить в отстойных бассейнах, риск загрязнения окружающей среды значительно уменьшен.

В том случае, когда сырую нефть выделяют из смеси нефть-песок в соответствии с традиционными способами, в частности, посредством использования избыточного давления, например, посредством центрифугирования, количество добытой нефти может быть также существенно увеличено посредством использования 7-10% нефтяного остатка. Например, при добыче приблизительно 168000 баррелей сырой нефти в сутки примерно 12000-17000 баррелей сырой нефти в сутки (что соответствует 7-10% нефтяному остатку) может быть дополнительно промышленно использовано, таким образом, значительно увеличивая оборот.

Кроме того, авторы изобретения неожиданно обнаружили, что наноструктурированный песок по настоящему изобретению может отделять не только сырую нефть из соответствующей водной смеси, но и все загрязняющие вещества, подходящие для связывания с поверхностью наноструктурированного

песка по настоящему изобретению. Как следствие, наноструктурированный песок по настоящему изобретению можно использовать для отделения одного или большего числа разных подходящих загрязняющих веществ от соответствующей смеси загрязняющее вещество-вода с одним или двумя, тремя, четырьмя или большим числом разных загрязняющих веществ, выбранных из группы, состоящей из смазок и/или нефтепродуктов, предпочтительно сырой нефти, моторного масла; серосодержащих соединений, например серы; мышьяксодержащих соединений, например золота; ртутьсодержащих соединений, например ртути.

Согласно первому варианту осуществления настоящего изобретения наноструктурированный песок содержит одно или более чем одно песчаное зерно и отличается тем, что по меньшей мере часть песчаных зерен обладает поверхностью, которая, по меньшей мере, частично структурирована одной или более чем одной наночастицей на основе кремния.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения наноструктурированный песок по настоящему изобретению может быть изготовлен согласно способу изготовления по настоящему изобретению в соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения, который включает следующие стадии или состоит из них:

- а) обеспечение песка, содержащего одно или более чем одно песчаное зерно,
- б) обеспечение одной или более чем одной наночастицы на основе кремния в жидкости-носителе,
- в) смешивание песка со стадии а) с одной или более чем одной наночастицей со стадии б) и затем
- г) нагревание смеси песок-наночастица со стадии в) до тех пор, пока по меньшей мере часть песка со стадии а) не будет обладать поверхностью, которая, по меньшей мере, частично структурирована одной или более чем одной наночастицей на основе кремния со стадии б).

В качестве песка, подходящего для стадии а), можно использовать любой имеющийся в продаже песок, например морской песок, песок пустыни, песок для террариума, песок для птиц и т.д. Согласно настоящему изобретению песок, предназначенный для использования согласно настоящему изобретению, содержит песчаные зерна в диапазоне размера зерен от 0,1 до 10 мм, т.е. обычный песок с диаметром зерен от 0,1 до 0,5 мм, или смеси песок-гравий, то есть обычный песок с диаметром зерен от 0,1 до 0,5 мм и более крупные песчаные зерна, также называемые гравием, с диаметром зерен от более 0,5 до 10 мм, или гравий, т.е. песчаные зерна с диаметром зерен от более 0,5 до 10 мм. Гидрофобный наноструктурированный песок по настоящему изобретению, который, например, предназначен для того, чтобы плавать по площади водной поверхности, предпочтительно имеет диаметр зерна от 0,1 мм до примерно 3 мм. Песчаные зерна с диаметром зерна более 3 мм обычно не будут плавать на поверхности воды, а будут погружаться вниз из-за своей собственной массы, независимо от гидрофобности наноструктурированного песка по настоящему изобретению. Если такой песок по настоящему изобретению с диаметром зерна более 3 мм используют для отделения загрязняющего вещества, плавающего на поверхности воды, например смазок или нефтепродуктов, предпочтительно сырой нефти или моторного масла, данный песок также связывается с одним или более чем одним загрязняющим веществом, например, смазками или нефтяными продуктами, предпочтительно сырой нефтью или моторным маслом, при применении в отношении одного или более чем одного загрязняющего вещества.

Песок, предназначенный для использования согласно настоящему изобретению, может быть сухим или влажным. Если на стадии а) способа изготовления по настоящему изобретению используется влажный песок, предназначенный для использования согласно настоящему изобретению, количество жидкости-носителя на стадии б) может быть уменьшено; при необходимости, жидкость-носитель может не использоваться на стадии б).

Согласно предпочтительному варианту осуществления песок, используемый на стадии а), предпочтительно является сухим.

Согласно совокупно или альтернативно предпочтительному варианту осуществления способа изготовления по настоящему изобретению предпочтительно, чтобы на стадии б) использовались исключительно неорганические наночастицы на основе кремния, которые, кроме того, предпочтительно не содержат каких-либо солей, в частности галогенидов. Согласно совокупно или альтернативно предпочтительному варианту осуществления способа изготовления по настоящему изобретению предпочтительно, чтобы на стадии б) в качестве наночастиц на основе кремния использовали измельченный кремний.

Обычно наночастицы на основе кремния предпочтительно представляют собой измельченный кремний с диаметром частиц от 1 до 900 нм, предпочтительно от 5 до 500 нм, более предпочтительно от 10 до 200 нм. В предпочтительном воплощении наноструктурированный песок по настоящему изобретению не содержит силикона и/или не содержит фосфата и/или не содержит органических соединений, более предпочтительно не содержит органических полимерных соединений, даже более предпочтительно не содержит органических галоген-содержащих полимерных соединений, например, тефлона.

Согласно другому совокупно или альтернативно предпочтительному варианту осуществления способа изготовления по настоящему изобретению в качестве жидкости-носителя на стадии б) можно использовать каждую общепринятую подходящую жидкость или каждую общепринятую подходящую смесь жидкостей, например, воду или водную смесь, органические растворители, такие как спирт, ацетон и т.д. Предпочтительно, по причинам, связанным с экологией, в качестве жидкости-носителя используют

воду или водную смесь. Так как согласно совокупно или альтернативно предпочтительному воплощению способа изготовления по настоящему изобретению наночастицы на основе кремния, обеспечиваемые на стадии б), включая предпочтительные варианты осуществления, не растворяются в жидкостяхносителях, в воде не остается остатков песка по настоящему изобретению при отделении песка по настоящему изобретению от воды.

Согласно другому совокупно или альтернативно предпочтительному варианту осуществления способа изготовления по настоящему изобретению на стадии б) обеспечивается количество наночастиц на основе кремния, предпочтительно наночастиц на основе измельченного кремния, или количество смеси наночастица-жидкость-носитель, которое является достаточным для структурирования по меньшей мере части, предпочтительно большой части поверхности песчаных зерен со стадии а), наночастицами.

Согласно стадии в) способа изготовления по настоящему изобретению для смешивания песка со стадии а) с наночастицами в жидкости-носителе согласно стадии б) можно использовать любой общепринятый подходящий способ смешивания. Предпочтительно, песок смешивают с наночастицами в жидкости-носителе на стадии в) способа изготовления по настоящему изобретению до тех пор, пока не будет получена гомогенная смесь.

Способ смешивания согласно стадии в) способа изготовления по настоящему изобретению обычно осуществляют при температурах выше температуры замерзания и ниже точки кипения жидкостиносителя, так как иначе нельзя гарантировать полное смешивание песка со смесью наночастицыжилкость-носитель.

Смешивание песка со стадии а) с одной или более чем одной наночастицей со стадии б) согласно стадии способа в) способа изготовления по настоящему изобретению может осуществляться в соответствии с общепринятыми способами смешивания.

Согласно настоящему изобретению смесь песок-наночастица-жидкость-носитель со стадии г) нагревают до тех пор, пока по меньшей мере часть песка со стадии а) не будет обладать поверхностью, которая, по меньшей мере, частично структурирована одной или более чем одной наночастицей на основе кремния со стадии б). Обычно смесь нагревают до температуры, приближающейся к точке кипения жидкости-носителя или более высоких температур. Например, при использовании дистиллированной воды в качестве жидкости-носителя температуру повышают предпочтительно до равной или превышающей 70°C, предпочтительно 80-200°C, более предпочтительно 90-150°C. Обычно смесь песок-наночастицажидкость-носитель нагревают до тех пор, пока песок, по меньшей мере, частично, предпочтительно полностью, не будет сухим и не будет обладать, по меньшей мере, частично, предпочтительно большой частью, более предпочтительно полностью, наноструктурированной поверхностью по настоящему изобретению. При более высоких температурах время сушки песка соответственно сокращают. Время сушки может быть также сокращено посредством уже проведенного нагревания песка, используемого согласно стадии а), и/или наночастиц в жидкости-носителе, используемых согласно стадии б). Предпочтительно, песок и/или наночастицы в жидкости-носителе нагревают до температур ниже точки кипения жидкостиносителя. Например, при использовании воды в качестве жидкости-носителя песок и/или наночастицы в жидкости-носителе предпочтительно нагревают до температур в интервале от 30 до 90°C, более предпочтительно от 50 до 85°C, даже более предпочтительно от 60 до 80°C. Таким образом, продолжительность процесса сушки согласно стадии г) может быть значительно уменьшена.

В частности, благодаря своей наноструктуре наноструктурированный песок по настоящему изобретению позволяет увеличивать поверхность песка и, таким образом, связывание с одним или большим числом разных загрязняющих веществ.

В предпочтительном воплощении песок по настоящему изобретению благодаря своей наноструктуре обладает поверхностью, имеющей краевой угол смачивания  $\theta$  при комнатной температуре, равный или превышающий 90°, предпочтительно равный или превышающий 100°, более предпочтительно равный или превышающий 110°. На фиг. 4 показан обычный песок (без нано) и наноструктурированный песок по настоящему изобретению, оба из которых опрыснуты водой. На фиг. 4 показано, что вода вытекает из обычного песка, в то время как в наноструктурированном песке по настоящему изобретению образуются капельки воды, имеющие краевой угол смачивания  $\theta$  при комнатной температуре, равный или превышающий 90°, предпочтительно равный или превышающий 100°, более предпочтительно равный или превышающий 110°. Краевой угол смачивания θ, равный или превышающий 90°, дает основания полагать, что поверхность наноструктурированного песка является гидрофобной, и песок по настоящему изобретению - в зависимости от его собственной массы - исходно может плавать на поверхности воды (см. также фиг. 1 и 3). Соответствующий наноструктурированный песок предпочтительно используют для отделения таких загрязняющих веществ, находящихся на поверхности воды, например смазок и/или нефтепродуктов, предпочтительно сырой нефти, моторного масла; серосодержащих соединений, например серы; мышьяксодержащих соединений, например мышьяка; золотосодержащих соединений, например золота; ртутьсодержащих соединений, например ртути.

Наноструктурированный песок по настоящему изобретению, предпочтительно имеющий гидрофобную поверхность, предпочтительно используется не только а) для отделения одного или большего

числа разных загрязняющих веществ от смеси загрязняющее вещество-вода, но согласно настоящему изобретению может быть использован б) в качестве барьерного слоя для воды в сельском хозяйстве, в) для предупреждения эрозии почвы, г) для мелиорации земель в прибрежных областях или д) в случае затопления, и также е) в качестве барьерного слоя для воды и/или загрязняющих веществ, растворенных в воде на полигонах для захоронения отходов, ж) в качестве барьерного слоя для воды при строительстве зданий или з) в качестве барьерного слоя для воды в гражданском гражданском проектировании и/или и) в качестве песка для торможения для рельсовых транспортных средств.

Когда гидрофобный наноструктурированный песок по настоящему изобретению используют в качестве барьерного слоя для воды в сельском хозяйстве или садово-парковом строительстве или садоводстве, обычно слой песка по настоящему изобретению помещают под верхним слоем почвы.

Посредством применения слоя гидрофобного наноструктурированного песка по настоящему изобретению, с одной стороны, предотвращают неконтролируемое просачивание воды в грунтовые воды, и, с другой стороны, вода для орошения сохраняется ближе к корневой системе растений, что, таким образом, уменьшает количество воды для полива. Так как наноструктурированный песок по настоящему изобретению, особенно в водной среде, не является растворимым и, в частности, не высвобождает какихлибо химических продуктов, соответствующий слой наноструктурированного песка можно использовать, в частности, для сельскохозяйственных растений, подходящих для потребления. Применение наноструктурированного песка в качестве барьерного слоя для воды в сельском хозяйстве или садовопарковом строительстве или садоводстве является полезным во всех случаях, где требуются более значительные количества воды, и/или высока стоимость воды, и/или нехватка воды, и/или высокие температуры окружающей среды, и, таким образом, имеется большая потребность в воде. Например, на хлопковых плантациях и/или в пустынных районах можно достигать вплоть до 75% экономии воды посредством использования под верхним слоем почвы слоя наноструктурированного песка по изобретению.

При использовании гидрофобного наноструктурированного песка по настоящему изобретению, например под дорогами, подверженными эрозии, и т.д., песок по настоящему изобретению вследствие своей гидрофобности сокращает проникание или просачивание воды, таким образом, уменьшая риск эрозии почв.

То же самое относится к применению гидрофобного песка по настоящему изобретению при мелиорации земель в прибрежных областях. Как и в предыдущем случае, песок по настоящему изобретению вследствие своей гидрофобности уменьшает проникновение или просачивание морской воды и, таким образом, утрату земельных ресурсов.

Аналогично, при использовании гидрофобного песка по настоящему изобретению для наполнения мешков с песком, предназначенных для использования в случае затопления, проникание или просачивание воды может быть уменьшено. В результате сами мешки с песком остаются по существу сухими и, следовательно, могут храниться наполненными. Таким образом, в случае сильного затопления можно сэкономить время, так как можно непосредственно использовать уже наполненные мешки с песком.

При использовании гидрофобного наноструктурированного песка по настоящему изобретению в качестве слоя песка под (открытыми) полигонами для захоронения отходов песок по настоящему изобретению, с одной стороны, может уменьшать дренаж воды. Кроме того, песок по настоящему изобретению, благодаря своей наноструктуре, может связываться с одним или более чем одним загрязняющим веществом, возможно находящемся в воде, таким образом уменьшая риск загрязнения окружающей среды.

Наконец, гидрофобный наноструктурированный песок по настоящему изобретению, в частности, можно использовать при строительстве зданий и/или гражданском проектировании. При строительстве зданий гидрофобный наноструктурированный песок по настоящему изобретению можно помещать, например, в виде слоя под фундаментом, уменьшая или предотвращая, в частности, подъем грунтовых вод и т.д. до фундамента, таким образом, увеличивая долговечность фундамента и продолжительность срока службы строительного сооружения.

В гражданском проектировании гидрофобный наноструктурированный песок по настоящему изобретению можно использовать, например, для покрытия кабель-каналов, труб и т.д. С одной стороны, они защищены от проникновения воды и, таким образом, коррозии, с другой стороны, ремонтные работы можно проводить при температурах около температуры замерзания, так как песок, благодаря своей гидрофобности, не замерзает, позволяя, в частности, уменьшать требуемое для работы время и/или быстрее устранять повреждение.

Другое применение гидрофобного наноструктурированного песка по настоящему изобретению включает, в частности, рельсовые транспортные средства. Рельсовые транспортные средства при торможении обычно сбрасывают песок для торможения из специальных контейнеров с песком на рельсы для усиления трения и, таким образом, уменьшения длины тормозного пути. Показано, что обычный песок, не обладающий наноструктурой по настоящему изобретению, имеет тенденцию слеживаться летом, в частности при высокой влажности, или имеет тенденцию замерзать зимой из-за низких температур. Это может мешать срабатыванию тормозной системы, так как песок больше не может надлежащим образом высыпаться из контейнеров с песком на рельсы. Для устранения данного недостатка структуру контейнеров с песком в настоящее время меняют так, чтобы они могли нагреваться. Данное преобразование

является очень дорогим и также подверженным непредусмотренному воздействию в случае неисправности нагревания. В качестве более дешевой и менее чувствительной альтернативы в качестве песка для торможения для рельсовых транспортных средств можно использовать гидрофобный наноструктурированный песок по изобретению, который благодаря своей гидрофобности уменьшает риск слеживания при высокой влажности и/или замерзания при температурах, близких к температуре замерзания.

Другое применение наноструктурированного песка по настоящему изобретению заключается в его использовании в качестве барьерного слоя для смазок и/или нефтепродуктов, в частности в случае разливов нефти в нефтепроводах как на суше, так и на шельфе. Как показано на фиг. 5а)-5в), наноструктурированный песок по настоящему изобретению в зависимости от используемой толщины слоя предотвращает утечку смазки и/или нефтепродуктов. Таким образом, особенно в случае разливов нефти, загрязнение окружающей среды можно предотвратить с помощью простых средств. При перемешивании/смешивании песка со внесенной нефтью можно наблюдать образование смеси, состоящей из наноструктурированного песка по настоящему изобретению и внесенной нефти (фиг. 5в). С одной стороны, нефть, локализованная на барьерном слое (ср. с фиг. 5б) может быть легко удалена с использованием подходящих средств. С другой стороны, нефть, которая уже связана с поверхностью песка по настоящему изобретению благодаря процессам смешивания (при устранении нефти, расположенной на песке по настоящему изобретению) (ср. с фиг. 5в), может быть легко удалена. Образованная смесь песок-нефть может быть легко разделена на наноструктурированный песок по настоящему изобретению и смазку или нефть в соответствии с подходящими способами разделения (физическими и/или химическими). Затем наноструктурированный песок по настоящему изобретению можно повторно использовать в качестве барьерного слоя, в то время как отделенную смазку и/или нефть, например, можно возвращать в процесс для промышленного применения.

Согласно третьему варианту осуществления настоящего изобретения наноструктурированный песок по настоящему изобретению можно также использовать для разделения смеси загрязняющее вещество-вода. Соответствующий способ по настоящему изобретению включает следующие стадии или состоит из них:

- а) обеспечение смеси загрязняющее вещество-вода,
- б) обеспечение наноструктурированного песка по настоящему изобретению,
- в) добавление наноструктурированного песка со стадии б) к смеси загрязняющее вещество-вода со стадии а) до тех пор, пока по меньшей мере часть загрязняющих веществ не будет связана с поверхностью наноструктурированного песка,
- г) отделение по меньшей мере части смеси песок-загрязняющее вещество, образованной на стадии в), от воды и
- д) при необходимости, по меньшей мере, частичное отделение одного или более чем одного загрязняющего вещества от смеси песок-загрязняющее вещество.

В соответствии со стадией а) способа разделения по настоящему изобретению смесь загрязняющее вещество-вода может содержать одно или большее число разных загрязняющих веществ, подходящих для связывания с поверхностью наноструктурированного песка по настоящему изобретению. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения одно или два, три, четыре или большее число разных загрязняющих веществ выбраны из группы, состоящей из смазок и/или нефтепродуктов, предпочтительно сырой нефти, моторного масла; серосодержащих соединений, например серы; мышьяксодержащих соединений, например мышьяка; золотосодержащих соединений, например золота; ртутьсодержащих соединений, например ртути.

В соответствии со стадией б) можно использовать наноструктурированный песок по настоящему изобретению в соответствии с первым и/или вторым вариантом осуществления настоящего изобретения. Если должно быть выделено одно или более чем одно загрязняющее вещество, первоначально размещенное на поверхности воды, наноструктурированный песок по настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, частично гидрофобный наноструктурированный песок по настоящему изобретению, т.е. песок по настоящему изобретению, имеющий краевой угол смачивания  $\theta$  равный или превышающий  $90^{\circ}$ , предпочтительно равный или превышающий  $100^{\circ}$ , даже более предпочтительно равный или превышающий  $110^{\circ}$ .

В соответствии со стадией в) наноструктурированный песок по настоящему изобретению со стадии б) добавляют к смеси загрязняющее вещество-вода со стадии а) до тех пор, пока по меньшей мере часть загрязняющих веществ, предпочтительно все загрязняющие вещества, не будут связаны с поверхностью наноструктурированного песка. В некоторых вариантах осуществления способа разделения по настоящему изобретению может быть полезным смешивать наноструктурированый песок по настоящему изобретению со смесью загрязняющее вещество-вода посредством подходящего оборудования. В других вариантах осуществления, в частности, когда одно или более чем одно загрязняющее вещество исходно размещено на поверхности воды, например в сырой нефти или моторном масле, разлитом из танкеров, буровых установок, нефтепроводов, или в технической воде, образованной во время добычи нефти, в результате предпочтительного применения гидрофобного наноструктурированного песка можно обходиться без дополнительного смешивания.

При применении предпочтительно гидрофобного наноструктурированного песка по настоящему изобретению в отношении одного или более чем одного загрязняющего вещества, предпочтительно смазок и/или нефтепродуктов, предпочтительно сырой нефти, моторного масла, расположенных на поверхности воды, одно или более чем одно загрязняющее средство, по меньшей мере частично, предпочтительно полностью, связывается с поверхностью наноструктурированного песка по настоящему изобретению. Смесь песок-загрязняющее вещество, образованная таким образом, может погружаться в воде вследствие своей увеличенной собственной массы. Погруженная смесь песок-загрязняющее вещество, например смесь песок-нефть, которая, кроме того, частично содержит песок по настоящему изобретению, поверхность которого не полностью связана с загрязняющим веществом, например, нефтью, может быть повторно смешена с загрязняющим веществом, например, нефтью, таким образом связываясь с большим количеством загрязняющего вещества, например нефти.

В соответствии со стадией г) способа разделения по настоящему изобретению по меньшей мере часть смеси песок-загрязняющее вещество, образованной на стадии в), отделяют от воды посредством традиционных подходящих методик. Например, в случае смесей песок-сырая нефть, образуются соответствующие комки песка-сырой нефти, опускающиеся на дно или выбрасываемые на берег. Под водой или на суше соответствующие комки песка-сырой нефти можно извлекать посредством подходящих методик, таких как подводные вакуумные приборы и т.д. Таким образом, сырую нефть можно отделять от воды, либо технической воды, образованной во время добычи нефти, либо морской воды в случае разливов нефти, и остающаяся вода достигает своей прежней чистоты.

В преимущественном варианте осуществления способа разделения по настоящему изобретению на необязательной стадии д) одно или более чем одно загрязняющее вещество, по меньшей мере, частично отделяют от смеси песок-загрязняющее вещество посредством подходящих физических и/или химических способов, позволяя, в частности, повторно использовать наноструктурированный песок по настоящему изобретению. Смазки и/или нефтепродукты, например сырую нефть, моторное масло и т.д., можно также отделять от смеси песок-сырая нефть посредством использования подходящих физических способов (применение избыточного давления и/или повышения температуры и т.д.) и/или химических способов (применение поверхностно-активных веществ и т.д.). В частности, при отделении сырой нефти от технической воды, образованной во время добычи нефти, остаток сырой нефти, полученный из смеси песок-сырая нефть, может быть возвращен в процесс для добычи нефти, увеличивая, таким образом, количество добытой нефти.

Ниже настоящее изобретение будет описано с использованием иллюстративных вариантов осуществления, которые нужно воспринимать только в качестве примеров, и которые не предназначены для ограничения объема защиты настоящего имущественного права.

#### Примеры

1) Изготовление наноструктурированного песка по изобретению.

Материалы.

Песок для птиц - из Natura Saaten GmbH - D-28295 Бремен.

Песок для террариума - JBL GmbH & Co. KG - D-67141 Нойхофен -Terra Sand.

Песок с Балтийского моря - с пляжа Ahlbeck.

Диаметр песчаных зерен составлял 0,4 мм в среднем для указанных выше материалов на основе песка.

Для проведения исследований 500 г каждого из вышеуказанных материалов на основе песка (песок для птиц, песок для террариума, песок с Балтийского моря) смешивали в подходящем контейнере, т.е. тигле, с 50 мл NZB Sandshield (производитель: Nano Zentrum Berlin NZB GmbH, Берлин), содержащими наночастицу на основе кремния, предназначенную для применения согласно настоящему изобретению. Каждую смесь перемешивали и нагревали так интенсивно, чтобы жидкость испарялась, по меньшей мере, частично, предпочтительно полностью, оставляя предпочтительно сухой наноструктурированный песок по настоящему изобретению.

Материалы на основе наноструктурированного песка по настоящему изобретению, изготовленные данным путем, применяли в отношении воды и имитации морской воды (200 мл воды с половиной чайной ложки поваренной соли). Можно было наблюдать, что материалы на основе песка по настоящему изобретению, изготовленные данным путем, плавали на поверхности воды. При применении материалов на основе песка по настоящему изобретению в отношении спирта, например 99% спирта, они не плавали на поверхности вследствие их более низкого поверхностного натяжения, а погружались на дно.

Согласно настоящему изобретению отдельные признаки указанных выше вариантов осуществления можно также объединять с предпочтительными признаками общего описания изобретения.

2) Отделение сырой нефти от смеси моторное масло-вода согласно изобретению.

При комнатной температуре 250 мл воды и 25 мл моторного масла помещали в стеклянный контейнер. Смесь оставляли стоять до тех пор, пока моторное масло не располагалось на поверхности воды.

После этого количество наноструктурированного песка по настоящему изобретению, изготовленного согласно примеру 1, наносили на моторное масло, плавающее по воде, которое является достаточным для того, чтобы по меньшей мере часть, предпочтительно все моторное масло, связалось с поверхностью наноструктурированного песка по настоящему изобретению. На фиг. 1-3 показан контейнер, содержащий соответствующую смесь вода-нефть. Наноструктурированный песок по настоящему изобретению наносили на данную смесь вода-нефть и после образования смеси песок-нефть на дне контейнера он погружался частично (фиг. 1 и 3) или полностью (фиг. 2).

Если наблюдается помутнение, смесь следует оставить постоять, и при необходимости может быть добавлено дополнительное количество песка по настоящему изобретению.

Необязательно, смесь можно перемешивать для дополнительного смешивания наноструктурированного песка по настоящему изобретению с моторным маслом.

Для всех трех типов песка, т.е. песка для птиц, песка с Балтийского моря и песка для террариума, могли наблюдать отделение моторного масла от воды и соответствующее образование смеси песокмоторное масло. Следовательно, все три типа наноструктурированного песка по настоящему изобретению подходят для отделения от воды загрязняющих веществ, в частности нефтепродуктов, таких как моторное масло.

Полученную смесь песок-моторное масло отделяют от воды посредством декантации. Моторное масло может быть отделено от песка посредством наложения давления, например посредством центрифугирования. Например, для применения в больших масштабах подходят центрифуги, используемые в настоящее время для сушки песка, которые работают со скоростью, в 5 раз превышающей ускорение свободного падения (5G).

Согласно настоящему изобретению отдельные признаки указанных выше вариантов осуществления можно также объединять с одним или более чем одним предпочтительным признаком общего описания изобретения.

3) Образование барьерного слоя для смазок и/или нефтепродуктов по настоящему изобретению на примере моторного масла.

Подходящее количество наноструктурированного песка по настоящему изобретению распределяли по стеклянной пластине (ср. с фиг. 5а). На нее наносили определенное количество моторного масла. Согласно фиг. 5б) очевидно, что моторное масло оставалось на поверхности слоя песка по настоящему изобретению и не проникало в песок. Иными словами, наноструктурированный песок по настоящему изобретению не только является гидрофобным, но также и олеофобным. Если песок по настоящему изобретению смешивают с нефтью, находящейся на нем (например, при отделении несвязанной нефти), образуется смесь песок-нефть по настоящему изобретению, состоящая из песчаных комков, покрытых нефтью (ср. с фиг. 5в). Данную смесь песок-нефть по настоящему изобретению можно подвергать разделению согласно приведенному выше иллюстративному способу 2.

Следовательно, наноструктурированный песок по настоящему изобретению подходит, в частности, для применения в качестве барьерного слоя для смазок и/или нефтепродуктов для предупреждения, например, просачивания сырой нефти в более глубокие слои почвы в случае разливов нефти в трубопроводах на суше.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 1. Способ изготовления наноструктурированного песка, отличающийся тем, что способ включает следующие стадии или состоит из них:
- а) смешивание песка, содержащего одно или более чем одно песчаное зерно, причем по меньшей мере часть песчаных зерен имеет диаметр в интервале 0,1-10 мм с одной или более чем одной наночастицей на основе кремния в жидкости-носителе, причем наночастицы являются неорганическими наночастицами на основе кремния, которые не содержат каких-либо солей и имеют диаметр от 1 до 900 нм; и затем
- б) нагревание смеси песок-наночастица-жидкость-носитель со стадии а) до тех пор, пока по меньшей мере часть указанного песка не будет обладать поверхностью, которая, по меньшей мере, частично структурирована указанной одной или более чем одной наночастицей на основе кремния, при условии что указанный наноструктурированный песок не содержит силикон, фосфат и органические соединения.
  - 2. Способ по п.1, где по меньшей мере часть песчаных зерен имеет диаметр в интервале 0,1-3 мм.
- 3. Способ по п.1 или 2, где наночастицы на основе кремния имеют диаметр от 5 до 500 нм, предпочтительно от 10 до 200 нм.
- 4. Наноструктурированный песок, содержащий одно или более чем одно песчаное зерно, полученный способом по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что

по меньшей мере часть песчаных зерен имеет диаметр в интервале 0,1-10 мм, и

по меньшей мере часть песчаных зерен обладает поверхностью, которая, по меньшей мере, частично структурирована одной или более чем одной наночастицей на основе кремния, причем наночастицы являются неорганическими наночастицами на основе кремния, которые не содержат каких-либо солей и имеют диаметр от 1 до 900 нм,

при условии, что указанный наноструктурированный песок не содержит силикон, фосфат и органические соединения.

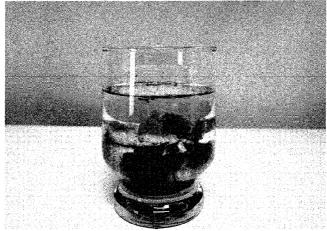
- 5. Наноструктурированный песок по п.4, отличающийся тем, что при комнатной температуре вода на поверхности наноструктурированного песка имеет краевой угол смачивания  $\theta$ , равный или превышающий  $90^{\circ}$ .
- 6. Наноструктурированный песок по п.4 или 5, отличающийся тем, что по меньшей мере часть песчаных зерен имеет диаметр в интервале 0,1-3 мм.
- 7. Наноструктурированный песок по любому из пп.4-6, где наночастицы на основе кремния имеют диаметр от 5 до 500 нм, предпочтительно от 10 до 200 нм.
  - 8. Способ разделения смеси загрязняющее вещество-вода, включающий следующие стадии:
- а) добавление наноструктурированного песка по любому из пп.4-7 к смеси загрязняющее веществовода до тех пор, пока по меньшей мере часть загрязняющих веществ не будет связана с поверхностью наноструктурированного песка; и
- б) отделение по меньшей мере части смеси песок-загрязняющее вещество, образованной на стадии а), от воды.
- 9. Способ по п.8, отличающийся тем, что смесь загрязняющее вещество-вода содержит одно или большее число разных загрязняющих веществ, выбранных из группы, состоящей из смазок и/или нефтепродуктов, например сырой нефти, моторного масла; серосодержащих соединений, например серы; мышьяксодержащих соединений, например мышьяка; золотосодержащих соединений, например золота; и ртутьсодержащих соединений, например ртути.
- 10. Применение наноструктурированного песка по любому из пп.4-7 для отделения одного или большего числа разных загрязняющих веществ от смеси загрязняющее вещество-вода.
- 11. Применение по п.10, отличающееся тем, что смесь загрязняющее вещество-вода содержит одно или большее число разных загрязняющих веществ, выбранных из группы, состоящей из смазок и/или нефтепродуктов, например сырой нефти, моторного масла; серосодержащих соединений, например серы; мышьяксодержащих соединений, например мышьяка; золотосодержащих соединений, например золота; и ртутьсодержащих соединений, например ртути.



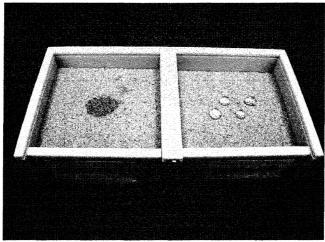
Фиг. 1



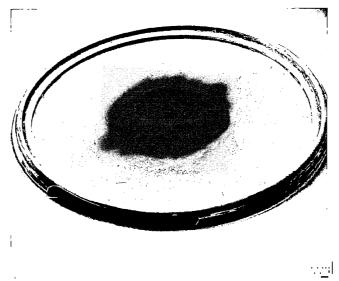
Фиг. 2



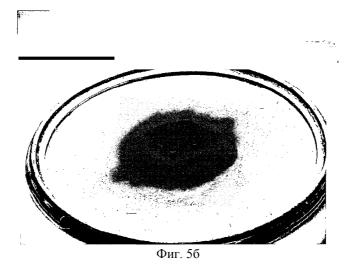
Фиг. 3

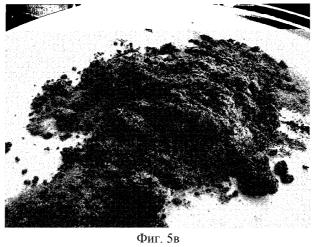


Фиг. 4



Фиг. 5а





Евразийская патентная организация, ЕАПВ Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2