



(19) RU (11) 2 226 233 (13) C2  
(51) МПК<sup>7</sup> Е 02 В 15/04

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ  
ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001103256/13 , 07.02.2001

(24) Дата начала действия патента: 07.02.2001

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2003

(46) Дата публикации: 27.03.2004

(56) Ссылки: SU 449124 A, 15.12.1974. SU 1544885 A1, 23.02.1990. SU 967135 A, 30.03.1986. SU 1806242 A3, 30.03.1993. SU 866043 A, 28.09.1981. SU 929781 A, 25.05.1982. SU 1067137 A, 15.01.1984. RU 2158333 C2, 27.10.2000. RU 2158334 C2, 27.10.2000.

(98) Адрес для переписки:  
142150, Московская обл., Подольский  
р-н, Краснопахарский с/о, дер. Раево,  
25, ООО "Перспективные магнитные  
технологии и консультации"

(72) Изобретатель: Губин С.П.,  
Спичкин Ю.И., Тишин А.М.

(73) Патентообладатель:  
Общество с ограниченной  
ответственностью "Перспективные  
магнитные технологии и консультации"

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВОДНОЙ ИЛИ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ГИДРОФОБНЫХ  
ЗАГРЯЗНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНОЙ ПЕНЫ

(57)  
Изобретение относится к методам сбора гидрофобных загрязнений, находящихся на поверхности воды или твердого тела. Удаление загрязнений производят с помощью пены, содержащей в своих стенах магнитные частицы нанометрового размера. Пену получают на месте применения в необходимых количествах из компактных исходных материалов с помощью стационарных или переносных установок. Впитавшую загрязнения пену собирают магнитными подборщиками. Собранную пену

затем разрушают, а выделенная магнитная компонента может быть использована повторно. Быстрое всасывание пеной гидрофобных загрязнений, например нефти, обеспечивает возможность практически сразу собирать и удалять с очищаемой поверхности пену с помощью магнитных подборщиков, а высокая скорость генерации пены - наносить пену повторно, что позволяет повысить эффективность сбора гидрофобных загрязнений с поверхности воды или твердого тела. 5 з.п. ф-лы.

R U  
2 2 2 6 2 3 3  
C 2

C 2  
? 2 2 6 2 3 3  
R U



(19) RU (11) 2 226 233 (13) C2  
(51) Int. Cl. 7 E 02 B 15/04

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2001103256/13 ,  
07.02.2001  
(24) Effective date for property rights: 07.02.2001  
(43) Application published: 27.05.2003  
(46) Date of publication: 27.03.2004  
(98) Mail address:  
142150, Moskovskaja obl., Podolskij  
r-n, Krasnopakharskij s/o, der. Raevo,  
25, OOO "Perspektivnye magnitnye  
tekhnologii i konsul'tatsii"

(72) Inventor: Gubin S.P.,  
Spichkin Ju.I., Tishin A.M.  
(73) Proprietor:  
Obshchestvo s ogranicennoj  
otvetstvennost'ju "Perspektivnye  
magnitnye tekhnologii i konsul'tatsii"

(54) METHOD TO CLEAR A WATER OR SOLID SURFACE FROM HYDROPHOBIC POLLUTION WITH THE HELP OF MAGNETIC FOAM

(57) Abstract:  
FIELD: methods of clearing of hydrophobic pollution from water or solid surfaces.  
SUBSTANCE: the invention presents a method to clear a water or solid surface from a hydrophobic pollution with the help of a magnetic foam, the walls of which contain magnetic particles of nanometer sizes. The foam is produced on the site of its applications in necessary amounts from compact source materials with the help of the stationary or portable installations. The foam, that has absorbed the pollution, is gathered by the magnetic collectors. The gathered foam is then deconstructed, and a

separated magnetic component may be reused. The fast absorption of a hydrophobic pollution, for example petroleum, by the foam ensures an opportunity practically at once to gather and remove the foam from a cleared surface with the help of the magnetic collectors, and the high speed of generation of the foam - to apply the foam repeatedly, that allows to increase efficiency of gathering of a hydrophobic pollution from a water or a solid surface.  
EFFECT: the invention allows to increase efficiency of gathering of any hydrophobic pollution from a water or a solid surface. 1 ex

R U  
2 2 2 6 2 3 3  
C 2

C 2  
? 2 2 6 2 3 3  
R U

R U 2 2 2 6 2 3 3 C 2

Изобретение относится к методам сбора гидрофобных загрязнений с поверхности воды или твердого тела. В качестве примера использования метода можно привести промывку различных емкостей для хранения масел, нефти, химических продуктов. Однако основное применение, которое и будет рассмотрено ниже, метод может найти для удаления с водной поверхности разлившейся нефти или легких нефтепродуктов.

Известен ряд способов удаления разлившейся нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Первая группа методов может быть названа механическими. Эти методы основаны на физической локализации разлива и удалении нефти с поверхности воды путем сбора. Для ограничения распространения нефтяного пятна используются плавающие ограждения (примеры конструкций можно найти в патентах США №5372455, 5338132, 5328607, 5298175, 5269627), устанавливаемые по периметру пятна. Возможно также применение динамического способа ограничения нефтяного пятна - с помощью струй воды. Огражденное нефтяное пятно может быть затем удалено различными механическими способами, например откачкой (см. патенты США №5338132, 5328607).

Известны способы сбора нефти путем снятия поверхностного слоя воды с нефтяной пленкой с помощью судна, оборудованного пороговыми (переливными) устройствами. Такие устройства представляют собой емкости, у которых один бортик опущен ниже уровня поверхности на предполагаемую толщину нефтяного слоя. В дальнейшем происходит разделение воды и нефти в собранной в емкость смеси за счет их разного веса и откачка отделившейся нефти (см., напр., патенты США №5478483, 5384043, 5292430, 5246592, 3970556). Для разделения воды и нефти возможно также использование центрифуг - см., напр., патент США №5286379. Эффект центрифugирования использован также в устройстве, предложенном в патенте США №5200066, где нефть удаляется с поверхности воды с помощью вихревого генератора, установленного на транспортируемой судном барже. В вихре, создающемся генератором в смеси воды и нефти, более тяжелая вода концентрируется на периферии вихря, а более легкая нефть - в центре, что позволяет провести разделение. В патенте США №5792350 было предложено удаление нефти с поверхности воды с помощью установленных на судне вращающихся навстречу друг другу и касающихся поверхности воды барабанов. В патентах США №5300219 и 5292433 нефть откачивалась в трюм очистного судна с поверхности воды насосами, подключенными к всасывающему устройству специальной конструкции, плавающему на поверхности воды. К недостаткам механических методов следует отнести сложность оборудования, критичность к погодным условиям (волны на воде, ветер), трудность использования при низких температурах и больших площадях нефтяного пятна, низкую скорость сбора нефти, захват существенного количества воды вместе с нефтью даже в спокойной воде, возможность повреждения оборудования находящимися в воде обломками, сложность и трудоемкость

доставки очистного оборудования к месту разлива нефти.

Известны также биологические методы борьбы с нефтяными загрязнениями, в которых микроорганизмы разлагают молекулы нефти, в результате чего образуются относительно безопасные вещества. Основные недостатки биологических методов - их низкая скорость и необходимость повышенной температуры.

Следующая большая группа способов удаления нефти с поверхности воды - физико-химические методы. Один из методов этой группы - скижание. Этот способ требует применения сложных установок (см., например, патент США №4154684), т.к. поджог нефти на поверхности воды затруднен из-за интенсивного теплообмена между нефтью и водой, является достаточно опасным и вызывает существенное загрязнение окружающей среды продуктами горения.

При химической обработке нефтяных загрязнений на поверхности воды применяются вещества, вызывающие затвердевание нефти (солидификаторы) и диспергирующие вещества. В состав солидификаторов обычно входят связующие вещества и полимеризационные катализаторы. После обработки нефтяного пятна солидификаторами образуются твердые частицы нефти, которые затем удаляются механическими способами.

Различные солидификаторы предложены, например, в патентах США 5112495, 5259973, 6054055. Диспергирующие вещества (см., напр., патент США №4978459) вызывают дробление нефтяной пленки на мелкие капли, которые затем осаждаются на дно. Для удаления нефтяной пленки с поверхности воды используются также химические вещества, увеличивающие удельный вес нефти, что способствует ее затоплению. Все химические методы характеризуются существенными недостатками и побочными эффектами. Для эффективного удаления нефти солидификаторами требуется их значительное количество, а также применение сложной техники (со всеми присущими ей недостатками) для последующего сбора затвердевшей нефти механическими методами.

Нефть, выпадающая на дно в результате применения диспергирующих веществ и веществ, увеличивающих удельный вес нефти, вызывает загрязнение морского дна и гибель морских животных и растений, обитающих на дне. Химические методы являются также дорогими и недостаточно эффективными.

Известны способы сбора нефти с поверхности воды с помощью различных поглощающих веществ (сорбентов), например материалов на основе целлюлозы или волокнистых полимерных материалов. Поглощающий материал помещается на слой разлившейся нефти, а после того как он впитает нефть, собирается с поверхности механическими методами (подбор, вычерпывание, откачка). Нефть из поглощающего материала может либо удаляться различными методами (отжимание, продувка воздухом, промывка растворителем и т.д.), либо материал уничтожается. В патенте США 5971659 предложен способ сбора нефти с поверхности воды с помощью волокнистых

C 2  
3 3  
2 2  
2 2  
? 2

R U

R U 2 2 2 6 2 3 3 C 2

трубчатых сегментов из ацетата целлюлозы длиной до 10 мм и диаметром до 5 мм, которые насыпаются на разлившуюся нефть, впитывают ее, предотвращая дальнейшее растекание, а затем собираются механическим способом. Предварительно сегменты обрабатываются легкой нефтью для предотвращения смачивания водой, повышения плавучести и улучшения впитывания тяжелой нефти. Недостатком поглощающих материалов на основе целлюлозы является то, что они впитывают как нефть, так и воду, что снижает характеристики материала как поглотителя нефти.

Метод сбора разлившейся по поверхности воды нефти с помощью органического солидификатора, смешанного с поглощающими волокнистыми частицами из целлюлозы, изложен в патенте США №5725805. Органическая составляющая вызывает агломерацию нефти. Материал используется в виде порошка и может наноситься на нефтяное пятно распылением. К недостаткам материала следует отнести сложность его изготовления.

В патенте США №5384385 описан способ удаления нефти с поверхности воды с помощью изделия, представляющего собой поглощающий материал из целлюлозы, заключенный между двумя слоями волокнистого полимерного гидрофобного материала, пропускающего нефть. Таким "покрывалом" накрывается разлившаяся нефть. Многослойность обеспечивает высокую плавучесть материала, а также предотвращает впитывание воды в поглощающий материал (целлюлозу). Изготовление такого материала достаточно сложно, а его процесс сбора нефтяного пятна таким материалом трудоемок. Общим недостатком применения поглощающих материалов можно считать их большой расход, что обуславливает необходимость иметь большие запасы материала при ликвидации последствий разлива нефти. Кроме того, удаление поглощающих материалов с поверхности воды должно производиться механическими методами, для которых характерны описанные выше недостатки.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является способ сбора нефти, разлитой по поверхности воды, с помощью поглощающего порошка, обладающего хорошей плавучестью и намагниченностью - см. работу [1]. Материал представляет собой композитный полимер, состоящий из смеси различных полимеров, магнитного материала и поверхностно-активных веществ, и используется в виде гранул размером 2-10 мм. Материал имеет плотность 0,4-0,8 г/см<sup>3</sup> и остаточную удельную намагниченность до 40 Гс.см<sup>3</sup>/г. Максимальная величина поглощающей способности (отношение веса материала перед поглощением к его весу после поглощения) составляет 1:6. Наноситься на нефтяное пятно материал может распылением с помощью пневматической системы, установленной на судне или самолете. В процессе сбора нефти гранулы материала, благодаря остаточной намагниченности, собираются в более крупные образования, обладающие пониженной подвижностью. Это ограничивает распространение нефтяного пятна. Удаляться

с поверхности воды впитавший нефть материал может приспособлениями из постоянных или электромагнитов. После промывки легкими сортами бензина материал может быть использован повторно. К недостаткам метода можно отнести необходимость иметь большие (по объему) запасы материала для удаления нефтяного загрязнения, а также сложность его изготовления и последующей регенерации.

Предлагаемое изобретение позволяет повысить эффективность сбора гидрофобных загрязнений с поверхности воды или твердого тела.

Данная задача решается тем, что гидрофобные загрязнения удаляются с поверхности воды или твердого тела с помощью жидкой магнитной пены, создаваемой в месте применения из известных компонентов стандартными методами, которая затем собирается магнитными подборщиками и разрушается с выделением поглощенных гидрофобных загрязнений.

Особенностью изобретения является то, что пена получается *in situ* из поверхностно-активного вещества (ПАВ), растворителя, раствора магнитных частиц нанометрового размера (магнитных наночастиц) и газа (воздух, инертные газы, CO<sub>2</sub> и т.д.).

В качестве ПАВ используются такие соединения как 6-оксиэтилированный додециловый спирт, 15-оксиэтилированный октилфенол, цитилпиридиний хлорид, додецилсульфат натрия, олеат натрия, додецилуретан сахароза, ацетилцеллюлоза, поликарбонитрил, полiamидокислота, полисульфонамид; а в качестве растворителя - диметилформамид, ацетон, бензол, бензин. Использование пены для удаления гидрофобных загрязнений с поверхности воды обеспечивает высокую гибкость метода, позволяя выбирать в каждом конкретном случае свою комбинацию ПАВ и растворителя для достижения оптимального качества очистки, а также наименьшей вредности для окружающей среды и обслуживающего персонала и наименьшего уровня затрат.

Раствор наночастиц представляет собой углеводородное масло (трансформаторное масло, веретенное масло, силиконовое масло), содержащее от 20 до 60 вес.% магнитных наночастиц, стабилизованных добавками ароматических соединений (фенола, нафталина, крезолов и т.п.). Магнитные наночастицы содержат Fe, Co, Ni, Cr, Nd, Sm, Gd и другие переходные и редкоземельные элементы, а также их сплавы и соединения. Для создания магнитной пены необходимо стабилизировать дисперсный магнитный материал с высокими магнитными характеристиками в стенках пенных пузырьков, толщина которых, как правило, не превышает 300 нм. Частицы с размерами, равными или большими этой величины, не могут удерживаться в пне достаточно долго и вызывают разрушение пены. Для решения этой проблемы используются магнитные наночастицы размером от 1-2 до 30-100 нм. В таких частицах доля поверхностных атомов сравнима с числом атомов в объеме частицы, что обуславливает их высокую химическую активность и особые магнитные свойства. В частности, магнитные наночастицы обладают

C 2  
C 3  
C 3  
C 2  
C 2  
C 2  
?

R U

R  
U  
2  
2  
2  
6  
2  
3  
3  
C  
2

C 2  
3  
3  
2  
6  
2  
2  
2  
?

высокой намагнченностью, магнитной анизотропией и коэрцитивной силой и сохраняют магнитные свойства вплоть до высоких температур.

Кроме того, высокая эффективность предлагаемого метода обеспечивается также использованием стандартных, хорошо разработанных методов генерации пены с высокой производительностью, а также возможность работы установок, как в стационарных условиях, так и в переносном варианте. Пена получается с помощью воздушно-пенных стволов; установок, генерирующих пену за счет барботирования воздуха через раствор пенообразующего вещества, а также пеногенераторов с образованием пены на сетках. Эти методы позволяют получать пены разного состава и кратности, а также в случае необходимости использовать вместо воздуха тяжелые (типа CO<sub>2</sub>) или инертные газы. Существующие конструкции пеногенераторов позволяют получать до 15000 л пены в секунду, что является достаточным для покрытия 150 м<sup>2</sup> слоем пены толщиной 0,1 м (при плотности пены 0,1 г/см<sup>3</sup>). Нанесение пены на пятно загрязнения может, в частности, осуществляться с помощью воздушно-пенных стволов струйного типа с дальностью полета струи до 15 м.

Исходные компоненты для получения пены (ПАВ, растворители, магнитная компонента) являются весьма компактными, особенно по сравнению с количеством твердых веществ (твердая пена, описанные выше целлюлозные впитывающие вещества), необходимых для сбора аналогичного количества загрязнений.

Описываемый способ может быть эффективно использован для сбора нефти и нефтепродуктов. Следует также подчеркнуть возможность сбора с помощью пены тонкой пленки нефти. Жидкая магнитная пена гидрофобна и сохраняет на воде устойчивость в течение десятков минут, в то время как процесс всасывания нефти в пену длится несколько минут. Быстрое всасывание нефти пеной дает возможность практически сразу собирать и удалять с поверхности воды пену с помощью магнитных подборщиков, а высокая скорость генерации пены - наносить пену повторно. Такая многократная обработка нефтяного пятна пеной обеспечивает значительное увеличение эффективности метода.

Удельная намагнченность пены при нормальных условиях составляет от 0,5 до 5 Гс.см<sup>3</sup>/г в зависимости от условий получения и последующего использования. Наличие взаимного притягивания пузырьков пены за счет действия магнитных сил увеличивает устойчивость пены и, как и в случае описанного выше поглощающего магнитного порошка [1], препятствует распространению пятна загрязнения. Для увеличения эффективности метода удаляемые загрязнения могут быть подвергнуты дополнительному физическому, химическому или какому-либо еще воздействию, облегчающему всасывание и фиксацию загрязнения в пене.

Собранный с помощью магнитных подборщиков пена, содержащая загрязнение, разрушается механическими или физическими методами. Среди этих методов и устройств можно перечислить различного типа мешалки, устройства вибрационного типа, гидродинамический (струйные и

центробежные пеноразрушители), аэродинамический, акустический (ультразвуковой) и термический методы. Магнитная компонента выделяется стандартными приемами магнитной сепарации и используется повторно.

Приводимый ниже пример иллюстрирует, но не ограничивает существо предлагаемого изобретения.

На озере имелось пятно разлитого дизельного топлива площадью около 2 км<sup>2</sup>. Для его удаления были использованы два пожарных катера, снабженные воздушно-пенными стволами струйного типа производительностью пены около 1500 л/с и третий катер, снабженный магнитным устройством для подбора пены. Катера с воздушно-пенными стволами, двигаясь параллельно, создавали слой пены шириной 30-35 м и средней высотой 0,85 м. Подборщик двигался между катерами, собирая впитавшую загрязнение пену. В течение рабочего дня (8 ч) при отсутствии сильного ветра в результате работы этих трех катеров пятно было целиком обработано поглощающей пеной и почти полностью удалено. Однако последующий анализ показал, что на поверхности воды присутствуют локальные остаточные пятна дизельного топлива. Повторная обработка этих пятен привела к практически полной очистке поверхности озера.

Необходимо отметить, что при наличии отдельных локальных пятен небольшой площади целесообразно применение пеногенераторов меньшей производительности. Вместе с этим для окончательного удаления небольших локальных пятен могут быть использованы другие физико-химические и механические методы очистки. Хороший результат может дать также предварительная фиксация границ пятна перед началом пенной обработки.

#### Источники информации

Nikoladies O.K., Skountzos P., Atanassova Y., Koutrombas K. CLEANMAG: the magnetic cleanup of waterborn oil spill - a new approach in the battle of oil spill cleanups. - EUROMAT'98, Materials in Oceanic Environment, 22-24 July 1998, Lisbon, Portugal, 709-717.

#### Формула изобретения:

1. Способ очистки поверхности воды или твердого тела от гидрофобных загрязнений, состоящий в создании на очищаемой поверхности слоя поглощающего магнитного материала с последующим его сбором магнитными подборщиками и разделением на компоненты, отличающийся тем, что в качестве поглощающего материала используют жидкую магнитную пену, создаваемую в месте применения из заданных компонентов с помощью пеногенерирующих установок, с последующим ее разрушением и выделением поглощенных гидрофобных загрязнений.

2. Способ очистки по п.1, отличающийся тем, что в качестве компонентов для создания пены используют любое из следующих веществ: 6-оксигидрированный додециловый спирт, 15-оксигидрированный октилфенол, цитилпиридиний хлорид, додецилсульфат натрия, олеат натрия, додецилуретан сахароза, ацетилцеллюлоза, поликарбонитрил, полиамидокислота,

R U ? 2 2 6 2 3 3 C 2

R U 2 2 2 6 2 3 3 C 2

полисульфонамид, диметилформамид, ацетон, бензол, бензин или любую их комбинацию.

3. Способ очистки по п.1, отличающийся тем, что для получения пены используют любые из следующих установок: воздушно-пенные стволы, установки, генерирующие пену за счет барботирования воздуха через раствор пеногенераторы с образованием вещества, пеногенераторы с образованием пены на сетках.

4. Способ очистки по п.1, отличающийся тем, что для разрушения пены используют механические и физические методы - различного типа мешалки, устройства вибрационного типа, гидродинамический - струйные и центробежные пеноразрушители, аэродинамический, акустический, например ультразвуковой, и термический методы,

химические методы или любую комбинацию из указанных методов.

5. Способ очистки по п.1, отличающийся тем, что в качестве магнитной компоненты используют частицы нанометрового размера, содержащие любой из следующих металлов: Fe, Co, Ni, Cr, Nd, Sm, Gd, другие переходные и редкоземельные элементы, а также их сплавы и соединения или любую их комбинацию.

6. Способ очистки по п.5, отличающийся тем, что магнитные наночастицы вводят в пену из раствора, представляющего собой углеводородное (трансформаторное, веретенное, силиконовое) или другое масло, содержащее 20 - 60 вес.% магнитных наночастиц, стабилизованных добавками ароматических соединений (фенола, нафталина, крезолов).

20

25

30

35

40

45

50

55

60