



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 120629

(13) U

(51) МПК

C02F 1/24 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21)** Номер заявки: **u 2017 05205****(22)** Дата подання заявки: **29.05.2017****(24)** Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **10.11.2017****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.11.2017, Бюл.№ 21****(72)** Винахідник(и):**Попов Анатолій Федорович (UA),
Часник Олег Федосійович (UA),
Саннікова Мамлакат Авазівна (UA),
Ісак Олександр Дем'янович (UA)****(73)** Власник(и):**ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І
ВУГЛЕХІМІЇ ІМ. Л.М. ЛИТВИНЕНКА НАН
УКРАЇНИ,****Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160 (UA),
ПРИВАТНА НАУКОВО-ВИРОБНИЧА
ФІРМА "ІНТЕЛЕКТ",
вул. Визволителів, 67-а, кв. 14, м. Рубіжне,
Луганська обл., 93010 (UA)****(74)** Представник:**Короткіх Ліна Михайлівна, реєстр. №43****(54) КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ НАФТОВИХ ТА МАСЛЯНИХ ЗАБРУДНЕНЬ З ВОДНОЇ АБО ТВЕРДОЇ ПОВЕРХНІ****(57) Реферат:**

Композиція для видалення нафтових та масляних забруднень з водної або твердої поверхні містить поверхнево-активну речовину й органічний розчинник. Як поверхнево-активну речовину містить технічний мийний засіб марки, вибраний з ряду: ДБ, ОП-7, ОП-10, як органічний розчинник містить похідну сполуку бензолу, вибрану з ряду: о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, суміш ізомерів ксилолу, толуол, додатково композиція містить 3-15 % водний розчин пероксиду водню формули, вибраної з ряду: H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_5 , та карбонат натрію.

UA 120629 U

Корисна модель належить до рецептур для збору гідрофобних забруднень з поверхні води або твердого тіла, точніше, для видалення з водної або твердої поверхні нафти, що розлилася, або легких нафтопродуктів, масел. Корисну модель застосовують для видалення з водної або твердої поверхні розливів масла (органічні масла, рослинні олії), нафтопродуктів з аварійних свердловин, з аварійних кораблів, танкерів (нафта, дизельне паливо, мазут та ін.).

Відома композиція-диспергент для видалення (осадження) нафтових плям марки "Corexit-9500" виробництва фірми Nalco Holding Company, яку застосовували при розливі нафти в Мексиканській затоці (<https://ru.wikipedia.org/wiki/Корексент>).

Недоліком відомої композиції є негативний токсичний вплив на навколишнє середовище (<http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Corexit+9500>).

Відомі композиції для хімічного видалення з водної або твердої поверхні нафтових та масляних забруднень, до складу яких входять речовини, що викликають затвердіння нафти (соліфікатори): в'язучі речовини, каталізатори полімеризації і диспергуючі складові. Тверді частинки нафти чи масла, що утворюються після обробки плями на поверхні відомими композиціями, видаляють механічно (пат. США №5112495, МПК C02F1/68, E02B15/04, опубл. 27.09.1990; пат. США №5259973, МПК C02F1/68, C09K3/32, опубл. 09.11.1993; пат. США №6054055, МПК B01D17/02, C09K3/32, опубл. 25.04.2000).

Всі наведені відомі композиції для хімічного видалення з поверхні нафтових та масляних забруднень, що містять соліфікатори, мають істотні недоліки та побічні ефекти при застосуванні. Для ефективного видалення нафти чи масла з водної або твердої поверхні води соліфікаторами потрібен їх значний обсяг, а також застосування складної техніки для подальшого збору затверділої нафти механічними методами. Нафта, що випадає на дно в результаті застосування диспергуючих речовин і речовин, що збільшують питому вагу нафти, викликає забруднення морського дна та загибель морських тварин і рослин, що мешкають на дні. Хімічні методи є також дорогими та недостатньо ефективними.

Відома порошкова композиція для хімічно-абсорбційного видалення з водної або твердої поверхні нафтових та масляних забруднень, до складу якої входять органічний соліфікатор, що являє собою органоглину з бентоніту натрію, змішаний з четвертинною амонійною сіллю, маслом (кокосовим, пальмовим та ін.), поглинаючими волокнистими частинками з целюлози (пат. США №5725805, МПК B01D17/022, C02F1/68, C09K3/32, опубл. 10.03.1998). Відому порошкову композицію наносять на нафтову пляму розпиленням.

Недоліками відомої композиції є складність її виготовлення та велика за обсягом витрата.

Відома композиція з хорошою плавучістю і намагніченістю для видалення з водної або твердої поверхні нафтових та масляних забруднень, до складу якої входить суміш різних полімерів, магнітний матеріал, поверхнево-активні речовини (ПАР), і використовується у вигляді гранул розміром 2-10 мм (Nikoladies O.K., Skountzos P., Atanassova Y., Koutrombas K. Clefthmag: 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, P. 709-717). Відому композицію наносять на нафтову пляму розпиленням з пневматичної системи, встановленої на судні або літаку, збирають за допомогою електромагнітів, регенерують промиванням легкими сортами бензину.

Недоліками відомої композиції є складність її виготовлення і подальшої регенерації та велика за обсягом витрата.

Найближчою за технічною суттю та досягнутим результатом до композиції для видалення з водної або твердої поверхні нафтових та масляних забруднень, що заявляється, є піноутворююча композиція (пат. РФ № 2226233, МПК E02B15/04, опубл. 27.03.2004), яка включає ПАР, розчинники, магнітний компонент, а саме:

- ПАР, вибрану з ряду: 6-оксіетілований додециловий спирт, 15-оксіетілований октилфенол, цитилпіридиновий хлорид, додецилсульфат натрію, олеат натрію, додецилуретансахароза, ацетилцелюлоза, поліакрилонітрил, поліамідокислота, полісульфонамід, диметилформамід, ацетон, бензол, бензин або їх комбінація;

- наночасточки металу (1-300 нм), вибраного з ряду: Fe, Co, Ni, Cr, Nd, Sm, Gd, інші перехідні та рідкоземельні елементи, а також їхні сплави та сполуки, їх комбінація;

- вуглеводне (трансформаторне, веретенне, силіконове) або інше масло, що містить 20-60 мас. % магнітних наночасточок;

- стабілізуючі добавки ароматичних сполук (фенол, нафталін, крезолі). Основними недоліками відомої композиції-прототипу є:

- недостатня ефективність - необхідність кількаразового видалення;

- трудомісткість виготовлення, збирання, регенерації засобу;

- неекономічність через застосування великих обсягів вартісних рідкоземельних металів, високовартісної технологічної операції з виготовлення наночасток металів (1-300 нм), застосування вартісного обладнання (електромагнітів), магнітних сепараторів, приладів для знищення використаної піни і т. ін.;

5 - довготривалість видалення плям відомим засобом (нафтову пляму в 2 м видаляють 8 годин);

10 - забруднення навколишнього середовища при утилізації відпрацьованої піни, до якої, окрім металевих наночасточок, входять дуже шкідливі для здоров'я людей, тварин, рослин речовини ПАР: поліакрилонітрил, поліамідокислота, диметилформамід, ацетон, бензол, бензин, нафталін та ін.

В основу корисної моделі, що заявляється, поставлено задачу в композиції для видалення з водної або твердої поверхні нафтових та масляних забруднень шляхом введення в її рецептуру нових інгредієнтів і зміни їхнього кількісного співвідношення забезпечити підвищення ефективності її застосування, зменшення трудомісткості виготовлення, збирання, регенерації засобу, зниження вартості та тривалості видалення забруднень.

15 Пропонована рецептура є екологічною, ефективною, економічною, технологічною, доступною і стабільною.

Поставлена задача вирішується тим, що до складу відомої композиції для видалення нафтових та масляних забруднень з водної або твердої поверхні, що містить ПАР й органічний розчинник, введено як ПАР технічний мийний засіб марки, вибраної з ряду: ДБ, ОП-7, ОП-10, як органічний розчинник введено похідну сполуку бензолу, вибрану з ряду: о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, суміш ізомерів ксилолу, толуол, додатково в композицію введено 3-15 %-ний водний розчин пероксиду водню формули, вибраної з ряду: H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_5 та карбонат натрію при наступному співвідношенні інгредієнтів, мас. %:

ПАР	18,6-25,1
похідна сполука бензолу	0,1-17,1
водний розчин пероксиду водню	61,8-75,3
карбонат натрію	0,1-5.

25 Між сукупністю ознак корисної моделі і технічним результатом, якого досягають при його реалізації, існує причинно-наслідковий зв'язок.

Основними складовими композиції для видалення з водної або твердої поверхні нафтових та масляних забруднень є ПАР, водний розчин пероксиду водню та похідна бензолу. Як ПАР за корисною моделлю застосовують ефективний, доступний, дешевий рідкий технічний мийний засіб марки, вибраної з ряду: ДБ, ОП-7, ОП-10. Пероксиди водню формули, вибраної з ряду: H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_5 , є сильними окислювачами. Хімічний механізм взаємодії ПАР, перекису, похідної бензолу, карбонату натрію та нафти не вивчався. Гіпотетично можна пояснити, що швидка та ефективна взаємодія композиції з нафтовими чи масляними забрудненнями відбувається саме завдяки поєднанню рідкої ПАР з перексидом водню та похідною бензолу в присутності кальцинованої соди, які утворюють між собою агрегати і, як наслідок, густу та стійку піну. Ця піна і будує агрегати з часточками нафти за рахунок хімічної взаємодії перекису з олефінами й ароматичними сполуками нафти. Завдяки цим агрегатам ПАР не розчиняється у воді водою. Роль пероксиду зводиться до генерування до забрудненої поверхні активного кисню, який віддаючи електрони, проявляє властивості окислювача і взаємодіє з жирною складовою, розпушує її. Агрегати пінної композиції з нафтою легко збирають. При цьому регенерацію нафти, її продуктів чи масла (відділення від пінної композиції) після збирання виконують відсмоктуванням піни, що разом з ПАР перетворюється в емульсію. Перекис розкладається на кисень і воду, а нафту чи її продукти після відстоювання емульсії використовують за призначенням.

45 Для роботи з видалення забруднень з водної або твердої поверхні в зимових умовах вміст похідної сполуки бензолу збільшують. Маючи низьку температуру замерзання, похідні бензолу знижують і температуру замерзання піни. Токсичність використовуваних у заявленій композиції похідних сполук бензолу (ізомери ксилолу, їхня суміш, толуол) є значно меншою, ніж ароматичні складові відомої композиції (найближчий аналог). Окрім того, похідні бензолу за заявкою мають гарні екстракційні властивості, та й використовують їх у дуже низькій концентрації.

50 Карбонат натрію (кальциновану соду) вводять до композиції задля розрідження та зменшення щільності нафтових чи масляних забруднень. При цьому молекулярні асоціати нафти або масляних забруднень деструктуризуються, що дає можливість легкому доступу окислювачам до регулювання кислотно-лужного балансу заявленого складу, що також впливає на ефективність її застосування.

Вибір конкретної пероксидної сполуки водню (H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_5) як складової композиції залежить від щільності забруднення: чим воно щільніше, тим більша кількість активного кисню необхідна для його видалення.

Рецептура, що заявляється,

- 5 - виконує ефективне очищення водних або твердих поверхонь від нафтових та масляних забруднень, не потребує повторного видалення;
- проста у виготовленні, збиранні, регенерації;
- економічна завдяки застосуванню доступних недорогих готових матеріалів, не потребує апаратури з виготовлення наночасток металів (1-300 нм), застосування вартісного обладнання (електромагнітів), магнітних сепараторів і т. ін.;
- 10 - тривалість видалення плям заявленим засобом в чотири рази коротша за відому (нафтову пляму в 2 м^2 видаляють за 1,5-2 години);
- поліпшує екологію за рахунок застосування в її складі біорозкладних у воді та на твердій поверхні інгредієнтів (перокси водню, рідкі миючі засоби);
- 15 - одержувана піна є гідрофобною і зберігає на воді свою стійкість впродовж тривалого часу, достатнього для видалення нафтової чи жирової плями.

Лабораторні дослідження ефективності заявленої композиції були проведені з використанням модельних досліджень в чашках Петрі для очистки водної поверхні, забрудненої нафтою (приклад 1), дизельним паливом (приклад 2), нафтою (приклад 3), дизельним паливом без води (приклад 4), олією ріпаку (приклад 5), мазутом (приклад 6), нафтою (приклад 7 за прототипом). Ступінь видалення з водної поверхні або твердого тіла нафтопродуктів чи масла, використовуючи рецептури композиції, приготовані відповідно до прикладів №№ 1-6 (табл.), визначали наступним чином.

В чашки Петрі під номерами 1-3, 5-7 (прикладі 1-3, 5-7) наливали по 50 мл води та добавляли по 25 мг забруднень (концентрація - 500 мг/л): по чергово нафту, дизельне паливо, нафту, олію ріпаку, мазут, нафту. В чашку під номером 4 (приклад 4) воду не наливали, а добавляли 25 мг дизельного пального. Окремо в 6 хімічних склянках об'ємом 500 мл готували пінну композицію для видалення з водної поверхні нафтових та масляних забруднень за рецептурою, що заявляється. За допомогою міксеру в кожній із 6 склянок генерували піну, яку наносили на забруднену водну поверхню. Через 5-10 хвилин структурувану із нафтовим чи масляним забрудненням піну збирали серветкою. Залишкову концентрацію забруднення у воді визначали відомим способом за допомогою аналізатора нафтопродуктів та жирів у воді марки "Концентратомер КН-3" виробництва ПЗП "СИБЭКОПРИБОР" (РФ).

Далі наведено приклади лабораторних досліджень рецептур композиції, що заявляється та відомої композиції.

Приклад 1. Для очистки взято воду з нафтою при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Склад композиції (мас. %): ДБ (17,6), о-ксилол (0,1), 3 % розчин H_2O_2 (61,8), карбонат натрію (0,1).;

Приклад 2. Для очистки взято воду з дизельним паливом при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Склад композиції (мас. %): ОП-7 (21,0), п-ксилол (8,5), 10 % розчин H_2O_3 (68,0), карбонат натрію (2,5).

40 Приклад 3. Для очистки взято воду з нафтою при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Склад композиції (мас. %): ОП-10 (25,1), 1 м-ксилол, (17,1), 5 % розчин H_2O_5 (75,3), карбонат натрію (2,5).

Приклад 4. Для очистки твердої поверхні (без води) від дизельного пального по прикладу 2.

Приклад 5. Для очистки взято воду з олією ріпаку при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Склад композиції (мас. %): ДБ (17,5), суміш ізомерів ксилолу (0,01), 3 % розчин H_2O_2 (61,7), карбонат натрію (0,01).

45 Приклад 6. Очищали воду з мазутом при $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Склад композиції (мас. %): ОП-10 (25,2), толуол (17,2), 10 % розчин H_2O_5 (75,4), карбонат натрію (5,1).

Приклад 7 (за прототипом). Для очистки взято воду з нафтою, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Склад: 40 % розчин у трансформаторному маслі наночасточок заліза та нікелю (до 300 нм) з добавкою фенолу (20,6), олеат натрію (61,8), бензол (0,1).

50 Обґрунтування вибору якісного та кількісного складу композиції, що заявляється, а також порівняння її ефективності з відомою композицією-прототипом наведено в Таблиці.

Порівняльна ефективність композиції, що заявляється, дослідних композицій і відомої композиції-прототипу

Таблиця

Склад, мас. %, № прикладу показники	Композиції							
	Заявлена				Дослідні		Відома*	
	1	2	3	4	5	6	7*	
ПАР	ДБ	17,6				17,5		40 % розчин у трансформаторному маслі наночасток Fe та Ni з добавкою фенолу - 20,6; олеат Na-61,8; бензол - 0,1
	ОП-7		21,0		21,0			
	ОП-10			25,1			25,2	
Органічний розчинник	о-ксилол	0,1						
	п-ксилол		8,5		8,5			
	м-ксилол			17,1				
	суміш ізомерів					0,01		
	толуол						17,2	
Розчин пероксиду водню	3 % розчин H ₂ O ₂	61,8				61,7		
	10 % розчин H ₂ O ₃		68,0		68,0			
	15 % розчин H ₂ O ₅			75,3			75,4	
Карбонат натрію		0,1	2,5	5,0	2,5	0,01	5,1	
Показники**		1	2	3	4	5	6	7*
Концентрація залишкових забруднень після видалення, мг/л		245	10	240	10	250	15	250
Ефективність видалення, %		51	98	52	98	50	97	50
Тривалість видалення, хв.		5,5	4,0	5,0	4,0	5,7	5,0	20,0

Примітки: * Приклад 7 за пат. РФ № 2226233;

** Показники після одноразового видалення забруднень

5 Якісний склад композиції, що заявляється, підібрано дослідним шляхом. Відсутність будь-якого інгредієнта в її складі не дозволяє отримати необхідний технічний результат.

10 Істотною ознакою корисної моделі є заявлене кількісне співвідношення інгредієнтів у складі композиції, що заявляється. Будь-які відхилення від нього не дозволяють одержати необхідний очисний ефект. Граничні (мінімальна та максимальна) кількості інгредієнтів рецептури наведені в прикладах 1 і 3, а середня - в прикладах 2 та 4. Показники ефективності цих рецептур перевищують показники відомої композиції-прототипу за прикладом 7.

15 Найвищу ефективність має композиція за прикладами 2 та 4, де рецептура відповідає середній кількості інгредієнтів в межах заявленого. Ефективність дослідного варіанта композиції (приклад 5), де кількісний склад активних інгредієнтів виходить за нижню межу заявленої рецептури, не перевищує кращого варіанта композиції за прототипом (приклад 7). Як показали дослідження, в разі перевищення вмісту активних компонентів порівняно з верхньою межею рецептури заявленої композиції (приклад 6) ефективність її не зростає. Результати досліджень ефективності різних кількісних складів заявленої композиції, наведені в табл., показують, що оптимальним є співвідношення (приклади 1-4), мас. %:

ПАР 17,6-25,1
 похідна сполука бензолу 0,1-17,1
 водний розчин пероксиду водню 61,8-75,3
 карбонат натрію 0,1-5,0.

20 Дослідним шляхом встановлено, що оптимальним щодо ефективності є розведення в воді H₂O₂ до 3 %, H₂O₃ до 10 %, а H₂O₅ до 15 %. При зниженні концентрації пероксиду ефективність видалення забруднень падає, а перевищення оптимальної концентрації суттєво на ефективність видалення не впливає і тому є затратним.

25 Також досліди показали, що вибір пероксиду водню залежить від щільності плями. Чим вона більша (збільшується від рослинних олій до нафти, нафтопродуктів), тим більше атомів кисню повинні бути присутніми в пероксидній сполуці. Так, для рослинної олії достатньо застосовувати композицію на основі H₂O₂, а для нафти, яка має більшу щільність за олію, застосовують H₂O₅ (приклади 3 і 6). Така ж тенденція спостерігається і при виборі кількості карбонату натрію. При виборі кількості органічного розчинника враховують погодні умови: чим нижча температура повітря, тим більшу частку розчинника вводять до складу композиції: приклади 3 (0 °C) і 6 (-3 °C).

30 Композицію для видалення з водної або твердої поверхні нафтових та масляних забруднень, що заявляється, готують простим змішуванням. Піну на основі композиції

генерують, наносять та збирають відомими способами. Так, генерують піну за допомогою повітряно-пінних стволів (марки СИП, Україна, ДСТУ 2107-92) чи піногенераторів-установок, що утворюють піну за рахунок барботування повітря через рідку композицію, наприклад піногенератор Lavor PRO Foamjet SV50 виробництва Lavorwash S.p.A. (Італія). Наносять готову піну на пляму-забруднення за допомогою тих же повітряно-пінних стволів чи гнучких рукавів, під'єднаних до піногенератора. Збирають відпрацьовану піну за допомогою гнучких рукавів, під'єднаних до насоса.

Застосовувані за корисною моделлю неіоногені ПАР марки "ДБ" - це моно- та діалкілові ефіри поліетиленгліколю формули: $[(CH_3)_3C]C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$, де $m=6-7$, а "ОП-7", "ОП-10" - це моноалкілові ефіри поліетиленгліколя: $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$, де $n=10-18$, $m=10-12$.

"ДБ" випускає, наприклад, ПАО "Нижнекамскнефтехим" (РФ); "ОП-7", "ОП-10" - ОАО "СИНТЕЗ" (РФ). В Україні ПАР постачає фірма "АмфоКем Україна". Пероксид водню H_2O_2 виробляє ООО "Лега" (РФ); H_2O_8 - фірма Atmos Clear Water Co. Ltd (Канада). Пероксид водню H_2O_3 синтезують за відомим методом: В.В. Шерешовец, С.Л. Хурсан, В.Д. Комиссаров, Г.А. Толс-тиков. Органические гидротриоксиды // Успехи химии. - Т.70, №2. - С. 125. Похідні бензолу виробляє ТОВ "Константа Лімітед" (Україна, Київ). Карбонат натрію реалізує українська компанія "Система оптимум" (Львів).

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Композиція для видалення нафтових та масляних забруднень з водної або твердої поверхні, що містить поверхнево-активну речовину й органічний розчинник, яка **відрізняється** тим, що як поверхнево-активну речовину містить технічний мийний засіб марки, вибраний з ряду: ДБ, ОП-7, ОП-10 як органічний розчинник містить похідну сполуку бензолу, вибрану з ряду: о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, суміш ізомерів ксилолу, толуол, додатково композиція містить 3-15 % водний розчин пероксиду водню формули, вибраної з ряду: H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_5 , та карбонат натрію, при наступному співвідношенні інгредієнтів, мас. %:

поверхнево-активна речовина	17,6-25,1
похідна сполука бензолу	0,1-17,1
водний розчин пероксиду водню	61,8-75,3
карбонат натрію	0,1-5,0.

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601