



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

215102
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
E 02 B 15/04

[22] Přihlášeno 30 08 77
[21] (PV 5654-77)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 08 06 77
(24495/77) Itálie

[40] Zveřejněno 30 10 81

[45] Vydáno 15 10 84

[72]

Autor vynálezu

OLIVIERI ROBERTO, MENTANA, ROBERTIELLO ANDREA, DEGEN
LUDWIG, ŘÍM (Itálie)

[73]

Majitel patentu

SNAMPROGETTI S. p. A., MILÁN (Itálie)

(54) Směs k čištění říční a mořské vody

1

Vynález se týká směsi k čištění říční a mořské vody mikrobiologickým způsobem od nafty, ropných produktů a derivátů těchto sloučenin, která obsahuje fosfor a pomalu se uvolňující dusík ve formě asimilovatelné vodními mikroorganismy. Vynález se tedy týká látek, které jsou použitelné k podporování rozptylování těchto uvedených znečišťujících látek, přičemž tyto látky současně dodávají živiny, které jsou podstatnou složkou nutnou pro růst přírodně se vykytujících a/nebo přidaných mikroorganismů, které jsou schopné oxidovat uhlovodíky a surové ropné produkty.

V italském patentu č. 981 945, je popisován a chráněn způsob přípravy a použití směsí na bázi solí, které jsou špatně rozpustné ve vodě, a které se účinkem parafinického zpracování stanou lipofilními a plavou na vodě, přičemž tyto směsi obsahují dusík a fosfor ve formě asimilovatelné vodními mikroorganismy, které jsou schopné metabolizovat uhlovodíkový materiál.

V popise vynálezu k čs. patentu č. 203 137 je popisováno a chráněno přidávání těchto směsí obsahujících ve vodě špatně rozpustné soli, konkrétně parafinované hořečnaté a amonné fosforečnany, do lipofilních plavoucích sloučenin, přičemž tyto sloučeniny jsou schopné plavat samy o so-

2

bě nebo se zpracují parafinací do takové formy, že rovněž plavou na vodě, přičemž tyto sloučeniny obsahují pomalu se uvolňující dusík, který může být asimilován danými mikroorganismy, při poměru P + N / nafta, který je nejpříznivější pro biologické odbourávání.

Sloučeniny, které jsou schopné splnit tento účel náleží do skupiny chemických látek, známých jako močovinové deriváty aldehydů.

Bylo rovněž zjištěno a pozorováno, že biodegradace, která je podporována těmito sloučeninami, může být dále urychlena použitím neionogenních dispergovadel.

Tyto uvedené sloučeniny projevují synergický účinek vzhledem k působení nutričních látek, čímž dochází k lepšímu rozdělení nutričních látek jako takových v olejové fázi, přičemž tyto uvedené nutriční látky jsou obsaženy ve výše uvedených směsích.

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno a potvrzeno, a toto tvoří podstatu uvedeného vynálezu, že lecithin, což je fosfatidový ester vyskytující se v mnoha přírodních zdrojích, který může mít zvířecí nebo rostlinný původ, může účinným způsobem nahradit jednak zdroj fosforu a jed-

nak dispergační činidlo ve výše uvedených směsích.

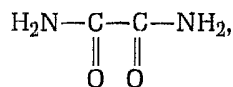
Prakticky bylo ověřeno při provádění pokusů podle uvedeného vynálezu, že lecithin je spotřebováván mikroorganismy, které jsou schopné oxidovat uhlovodíky, a které se běžně vyskytují v mořské vodě, a tvoří tímto způsobem zdroj fosforu.

Kromě toho zjistili autoři uvedeného vynálezu, že lecithin se projevuje jako vynikající emulgační činidlo, což vyplývá z přítomnosti hydrofilních a lipofilních funkčních skupin, a vzhledem k těmto emulgačním schopnostem může nahradit zcela nebo zčásti kapilárně-aktivní činidla ve směsích uvedených výše.

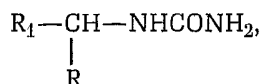
Nadto bylo podle uvedeného vynálezu zjištěno, a toto tvoří další podstatný znak uvedeného vynálezu, že kromě aldehydo-močovinných kondenzačních produktů, uvedených shora, může být s výhodou použito jako zdroje dusíku sloučenin, které náležejí ke skupině chemických látek známých jako hydantoiny a amidy, přičemž tyto látky mohou být snadno asimilovány mikroorganismy, které jsou schopné oxidovat uhlovodíky.

Podstata směsi k čištění říční a mořské vody od nafty, ropných produktů a derivátů těchto sloučenin, která obsahuje fosfor a pomalu se uvolňující dusík ve formě asimilovatelné vodními mikroorganismy, po-

dle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že obsahuje lecithin a sloučeniny, které náleží do skupiny chemických látek zahrnující hydantoiny a/nebo oxamid obecného vzorce



výhodně obsahuje směs podle uvedeného vynálezu kromě již uvedených složek ještě sloučeniny náležící do skupiny chemických látek zahrnující močovinnové deriváty aldehydů obecného vzorce

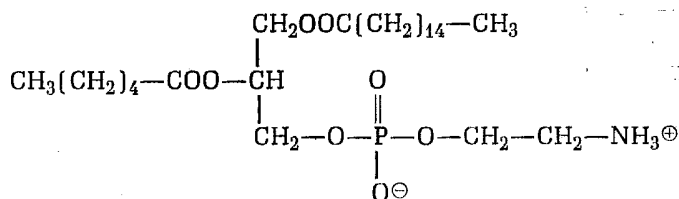


ve kterém znamená

R alkylovou skupinu obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, a

R₁ znamená skupinu NH₂-CO-NH- nebo -OH skupinu.

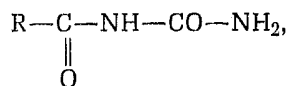
Rovněž výhodně obsahuje směs kromě lecithinu a sloučenin náležících do skupiny chemických látek zahrnující hydantoiny a/nebo oxamid ještě fosfatidy jako je dihexadekanoylfosfotidylethanolamin obecného vzorce



a sloučeniny, které náležejí do skupiny chemických látek zahrnující allofonáty, polyaminy obecného vzorce

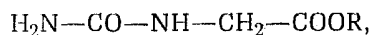


ve kterém znamená n, n', n'' číslo od 1 do 4, dále acylmočoviny obecného vzorce

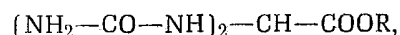


ve kterém znamená

R alkylový zbytek obsahující 1 až 7 atomů uhlíku, s estery kyseliny hydantoinové obecného vzorce



ve kterém znamená R alkylový zbytek obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, a kyseliny allantoinové obecného vzorce



ve kterém znamená R alkylový zbytek obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, a rovněž výhodně obsahuje směs podle uvedeného vynálezu kromě již uvedeného lecithinu a sloučeniny, která náleží do skupiny chemických látek zahrnující hydantoiny a/nebo oxamid ještě fosfatidy výše uvedeného obecného vzorce a směsi sloučenin, které náleží do skupiny chemických látek zahrnující allofonáty, polyaminy výše uvedeného obecného vzorce, acylmočoviny výše uvedeného obecného vzorce a estery kyseliny hydantoinové a kyseliny allantoinové, se sloučeninami, které náleží do skupiny chemických látek zahrnující močovinnové deriváty aldehydů výše uvedeného obecného vzorce.

K výhodám směsi podle uvedeného vynálezu patří to, že je možno dosáhnout značně zvýšené rychlosti biologické degradace uhlovodíků v případech, kdy se jako zdroj dusíku použije současně hydantoinů a amidů s lecithinem.

Směsi podle uvedeného vynálezu jsou při praktickém použití snadno aplikovatelné neboť toto použití nevyžaduje žádných speciálních přístrojů a je možno k těmto úče-

lům přizpůsobit prostředky první pomoci pro případy znečištění uhlovodíky.

Látky, které se používají při provádění čištění podle uvedeného vynálezu, mohou být snadno skladovány po neohrazenou dlouhou dobu, dále tyto látky nenáleží do skupiny toxických látek, a rovněž mohou být snadno dopravovány na místo použití a snadno mohou být rozprostírány na znečištěná místa. V neposlední řadě tyto látky umožňují v krátké době odstranění nafty, ropných produktů a derivátů těchto látek ze sladké a mořské vody v poměrně krátké době.

Významnou výhodou směsi podle uvedeného vynálezu je ten fakt, že se k urychlení přírodního procesu biologické degradace znečišťujících látek používá látek, které mají přírodní povahu a nenarušují ekologickou rovnováhu.

Ve skutečnosti zatímco nutriční účinek močovinných derivátů aldehydů je odvozen od chemické hydrolýzy, nutriční účinek hydantoinů a amidů vyplývá z enzymatické hydrolýzy, která je způsobena samotnými mikroorganismy, které jsou schopné oxidovat uhlovodíky.

Protože chemická hydrolýza močovinných derivátů závisí na fyzikálně-chemických faktorech vody, zvláště na teplotě a hodnotě pH, může vlivem prostředí dojít k takovým situacím, při kterých je močovina uvolňována buďto v přebytku nebo v nedostatku vzhledem k nutričním požadavkům mikroorganismů, které jsou schopné oxidovat uhlovodíky, přičemž v prvním případě nastane zpomalení biologického degradování a v druhém případě je močovina nedokonale využita, což je z ekonomického hlediska nepříznivé.

K žádným uvedeným nedostatkům, uvedeným v části dosavadního stavu techniky, při použití chemických látek náležících do skupiny hydantoinů a amidů podle uvedeného vynálezu nedochází, neboť dusík, obsažený v těchto látkách je uvolňován a spotřebováván přímo samotnými mikroorganismy podle jejich okamžité potřeby.

Výhody směsi podle uvedeného vynálezu a další pracovní podmínky použité při aplikaci směsi podle uvedeného vynálezu budou detailně uvedeny v následujících příkladech praktického provedení, které jsou zde připojeny pouze z toho důvodu, aby lépe ilustrovaly postup podle uvedeného vynálezu, přičemž nijak neomezují jeho podstatu.

Kromě toho co již bylo uvedeno výše, bylo v souvislosti s uvedeným vynálezem rovněž zjištěno, a toto tvoří další výhodný znak uvedeného vynálezu, že je možno použít jako zdroje fosforu a současně jako dispergačního činidla fosfatidů jednak syntetické a jednak přírodní povahy, vyskytujících se v mnoha zdrojích, ať už zvířecích nebo rostlinných.

Ve výhodném provedení podle uvedeného

vynálezu je možno použít jako zdroje dusíku, který je asimilovatelný mikroorganismy, které jsou schopné oxidovat uhlovodíky, kromě již uvedených sloučenin, které náleží do skupiny chemických látek známých jako hydantoiny a amidy, jak již bylo uvedeno sloučenin, které náleží do skupiny chemických látek známých jako allofanáty, polyaminy, acylmočoviny a estery kyseliny allantoinové.

Rovněž nutriční účinek výše uvedených sloučenin souvisí jako takový s enzymatickou hydrolýzou způsobenou samotnými mikroorganismy, které jsou schopné oxidovat uhlovodíky.

Podle uvedeného vynálezu bylo navíc zjištěno, že je možno dosáhnout významného zvýšení rychlosti biologického degradování uhlovodíků v případech, kdy se jako zdroje dusíku použije současně kromě již uvedených hydantoinů a amidů ještě allofanátů, polyaminů, acylmočoviny a esterů hydantoinové kyseliny a allantoinové kyseliny společně s fosfatidy, jednak syntetické a jednak přírodní povahy.

Výhody těchto směsí jsou stejné jako to již bylo uvedeno v předchozím textu.

Jak již bylo uvedeno výše, bude vynález vysvětlen pomocí příkladů praktického provedení, které jsou zde zařazeny pouze z důvodu blíže ilustrovat tento postup, aniž by jakýmkoliv způsobem omezovaly podstatu.

Příklad 1

Podle tohoto příkladu provedení se použije Erlenmayerova nádoba o objemu 250 mililitrů se zabroušeným hrdlem, která se naplní 100 mililitry nesterilizované mořské vody a 100 miligramy ropy, získané jako vzorek suroviny těžené v okolí iráckého města Basra, přičemž do jednotlivých nádob se dále vloží:

- 5 miligramů lecithinu ze sóji a 5 miligramů močoviny,
- 0,84 miligramů hydrofosforečnanu draselného K_2HPO_4 a 5 miligramů močoviny,
- 5 miligramů močoviny a
- kontrolní vzorek bez přísadky.

Jednotlivé nádoby se inkubují při teplotě 25 °C, přičemž se používá rotačního míchání (100 otáček za minutu, excentricita 5 centimetrů). V časovém okamžiku 0 a potom každý pátý den se stanovuje zbytek suroviny extrakcí pomocí chloridu uhlíkatého CCl_4 , metodou která je popsána výše.

Získané výsledky jsou znázorněny na grafu na obr. 1, kde osa pořadnic udává zbytkový obsah suroviny, vyjádřený v procentech a osa úseček uvádí čas ve dnech.

Příklad 2

Podle tohoto provedení se použije Erlen-

mayerových nádob o objemu 250 mililitrů, které mají zabroušené hrdlo a v každé je obsaženo 100 mililitrů nesterilizované mořské vody a 100 miligramů vzorku ropy, získané v okolí iráckého města Basra, přičemž každá nádoba se dále naplní:

- 5 miligramy lecithinu ze sóji a 6,5 miligramy oxamidu,
- 5 miligramy lecithinu a 13 miligramy D-L-5-fenylhydantoinu,
- 5 miligramy lecithinu ze sóji a 10 miligramy kondenzačního produktu aldehydu kyseliny isovalerové a močoviny, který se získá postupem uvedeným v příkladu 3,

- 5 miligramy lecithinu ze sóji a 15 miligramy kondenzačního produktu aldehydu kyseliny 3-fenylpropionové a močoviny, který se získá za stejných podmínek použitých v případě aldehydu kyseliny isovalerové, viz příklad 3, který následuje,
- kontrolní vzorek bez přídavku.

Uvedené nádoby se inkubují a obsah zbytkových uhlovodíků se stanoví extrakcí, jak již bylo uvedeno výše.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

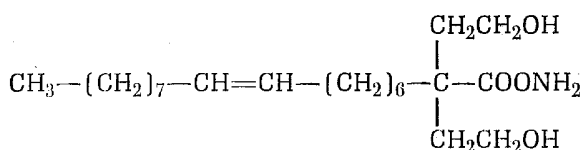
Nutriční směs	Inkubační doba (dny)			
	7	12	19	25
a)	63,99 ⁺	60,47	42,26	36,62
b)	67,23	61,65	47,81	38,28
c)	63,74	54,43	44,91	40,06
d)	59,78	54,85	47,79	43,17
e)	69,12	67,55	66,79	65,92

⁺ zbytková nafta v %

Příklad 3

Podle tohoto provedení se použije Erlenmayerových nádob o objemu 250 mililitrů se zabroušeným hrdlem, které obsahují každá 100 mililitrů nesterilizované mořské vody a 100 miligramů vzorku ropné suroviny, těžené v blízkosti iráckého města Basra, přičemž jednotlivé nádoby se dále naplní:

- 5 miligramy lecithinu ze sóji, 5 miligramy emulgačního činidla, kterým je v tomto provedení 2,2'-hydroxydiethyloleilamid obecného vzorce



a) 10 miligramy kondenzačního produktu aldehydu kyseliny isovalerové a močoviny, který se získá následujícím způsobem: ke 20 mililitrům vodného 25% roztoku močoviny se přidá 1 mililitr ledové kyseliny octové a 2 mililitry aldehydu. Směs se ponechá stát a míchá se při teplotě okolí po dobu tří hodin. Takto získaná sraženina se oddělí na papírovém filtru, promyje se vodou a usuší se za použití vakuové pece vyhřáté na teplotu 40 °C, přičemž sušení probíhá po dobu 24 hodin,

- stejnou směsí jako je uvedena ad a) ovšem bez použití emulgačního činidla,
- kontrolní vzorek bez přídavku.

Získané výsledky jsou zaznamenány v grafu na obr. 2, ve kterém osa pořadnic udává zbytkový obsah suroviny v procentech a osa úseček uvádí čas ve dnech.

Příklad 4

V tomto provedení se použije Erlenmayerových nádob o objemu 250 mililitrů se zabroušeným hrdlem, přičemž do každé je vsazeno 100 mililitrů nesterilizované mořské vody a 100 mililitrů ropné suroviny, těžené v blízkosti iráckého města Basra, a každá nádoba se ještě naplní:

- 5 miligramy lecithinu ze sóji a 5 miligramy močoviny,
- 5 miligramy dihexadekanoylfosfatidylethanolaminu a 5 miligramy močoviny,
- 0,84 miligramy hydrofosforečnanu draselného K₂HPO₄ a 5 miligramy močoviny,
- 5 miligramy močoviny,
- kontrolní vzorek bez přídavku.

Nádoby se inkubují při teplotě 25 °C za rotačního míchání (100 otáček za minutu, excentricita 5 centimetrů).

V časovém okamžiku 0 a potom každý pátý den se stanoví zbytkový obsah suroviny extrakcí pomocí chloridu uhličitého CCl₄, postupem výše citovaným.

Získané výsledky jsou znázorněny grafem na obr. 3, ve kterém je na ose pořadnic uveden zbytkový obsah suroviny v procentech a na ose úseček je uveden čas ve dnech.

Příklad 5

V tomto příkladu provedení se použije Erlenmayerových nádob o objemu 250 mililitrů, které mají zabroušené hrdlo, přičemž tyto nádoby se naplní každá 100 mililitry nesterilizované mořské vody a 100 miligramy ropné suroviny těžené v blízkosti iráckého města Basro, přičemž do jednotlivých nádob se potom přidá:

- a) viz příklad 2,
- b) viz příklad 2,
- c) viz příklad 2,
- d) viz příklad 2,
- e) 5 miligramů lecithinu ze sóji a 10 miligramů ethylallofanátu,

- f) 5 miligramů lecithinu ze sóji a 8 miligramů spermidinu,
- g) 5 miligramů lecithinu ze sóji a 12 miligramů fenylacetylmočoviny,
- h) 5 miligramů lecithinu ze sóji a 12 miligramů butylhydantoinátu,
- i) 5 miligramů lecithinu ze sóji a 8 miligramů butylallantoinátu.

Uvedené nádoby se inkubují, přičemž obsah zbytkového uhlovodíkového materiálu (ropné suroviny) se stanoví extrakcí, postupem, který byl uveden ve shora uvedeném textu.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. II.

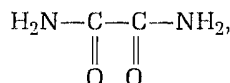
Tabulka II

Nutriční směs	Inkubační doba [dny]			
	7	12	19	25
a)	63,99 ⁺	60,47	42,26	36,62
b)	67,23	61,65	47,81	38,28
c)	63,74	54,43	44,91	40,06
d)	59,78	54,85	47,79	43,17
e)	66,12	59,77	46,00	36,12
f)	67,24	60,44	47,32	39,39
g)	65,66	56,11	45,28	37,21
h)	61,88	56,19	47,29	39,18
i)	60,03	54,28	45,14	37,13

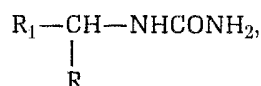
⁺ zbytková nafta v %. Jak je z výsledků zřejmé, byly plně potvrzeny hodnoty získané postupem podle příkladu 2 uvedené v tabulce I, viz směsi a), b), c), d).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs k čištění říční a mořské vody od nafty, ropných produktů a derivátů těchto sloučenin, která obsahuje fosfor a pomalu se uvolňující dusík ve formě asimilovatelné vodními mikroorganismy, vyznačující se tím, že obsahuje lecithin a sloučeniny, které náleží do skupiny chemických látek zahrnující hydantoiny a/nebo oxamid obecného vzorce



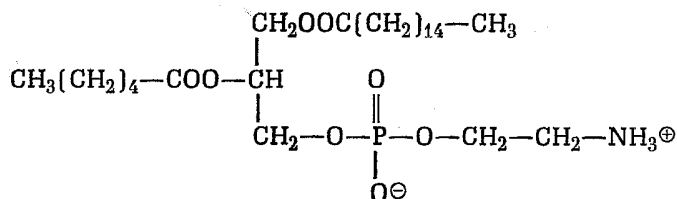
výhodně obsahuje kromě již uvedených složek ještě sloučeniny náležící do skupiny chemických látek zahrnující močovinné deriváty aldehydů obecného vzorce



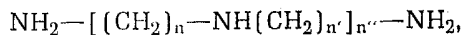
ve kterém znamená

R alkylovou skupinu obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, a

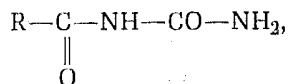
R₁ znamená skupinu NH₂-CO-NH- nebo -OH skupinu, rovněž výhodně obsahuje směs kromě lecithinu a sloučenin náležících do skupiny chemických látek zahrnující hydantoiny a/nebo oxamid ještě fosfatidy jako je dihexadekanoylfosfatidylethanolamin obecného vzorce



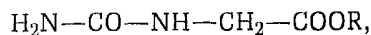
a sloučeniny, které náležejí do skupiny chemických látek zahrnující allofonáty, polyaminy obecného vzorce



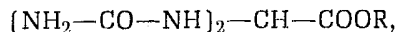
ve kterém znamená n, n' a n" číslo od 1 do 4, acylmočoviny obecného vzorce



ve kterém znamená R alkylový zbytek obsahující 1 až 7 atomů uhlíku, a estery kyseliny hydantoinové obecného vzorce



ve kterém znamená R alkylový zbytek obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, a kyseliny allantoinové obecného vzorce



ve kterém znamená R alkylový zbytek obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, a rovněž výhodně obsahuje směs kromě již uvedeného lecithinu a sloučeniny, která náležejí ke skupině chemických látek zahrnující hydantoiny a/nebo oxamid ještě fosfatidy výše uvedeného obecného vzorce a směsi sloučenin, které náležejí do skupiny chemických látek zahrnující allofonáty, polyaminy výše uvedeného obecného vzorce, acylmočoviny výše uvedeného obecného vzorce a estery kyseliny hydantoinové a kyseliny allantoinové, se sloučeninami, které náležejí do skupiny chemických látek zahrnující močovinné deriváty aldehydů výše uvedeného obecného vzorce.

