РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 719 174**(13) **C1**

(51) МПК
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/68 (2006.01)
C02F 101/32 (2006.01)
C09K 3/32 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/16 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C02F 1/288 *(2019.08);* ***C02F 1/681*** *(2019.08);* ***C02F 2101/32*** *(2019.08);* ***C02F 2305/04*** *(2019.08);* ***C09K 3/32*** *(2019.08);* ***B01J 20/08*** *(2019.08);* ***B01J 20/10*** *(2019.08);* ***B01J 20/16*** *(2019.08);* ***B01J 20/26*** *(2019.08);* ***B01J 20/30*** *(2019.08);* ***Y02A 20/204*** *(2019.08)*

(21)(22) Заявка: **2019119050, 19.06.2019**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.06.2019

Дата регистрации:
17.04.2020

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **19.06.2019**

(45) Опубликовано: **17.04.2020** Бюл. № 11

Адрес для переписки:
119991, Москва, Ленинский просп., 65, корп. 1, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, отдел защиты интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):
Семенов Антон Павлович (RU),
Новиков Андрей Александрович (RU),
Кучиерская Александра Александровна (RU),
Новик Ксения Алексеевна (RU),
Копицын Дмитрий Сергеевич (RU),
Горбачевский Максим Викторович (RU),
Аникушин Борис Михайлович (RU),
Гущин Павел Александрович (RU),
Иванов Евгений Владимирович (RU),
Гречищева Наталья Юрьевна (RU),
Винокуров Владимир Арнольдович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2005115603 A2, 08.12.2005. RU 2691716 C1, 17.06.2019. US 20120031847 A1, 09.02.2012. US 5135660 A1, 04.08.1992. ГУБКИНА Т.Г. и др. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами, "Вестник МГТУ", 2011, т. 14, N4, стр.767-773.**

(54) СОСТАВ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЕРАЗЛИВОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области охраны окружающей среды и может быть использовано для ликвидации нефтеразливов при добыче, транспортировке и хранении углеводородного сырья и продуктов его переработки. Состав для ликвидации нефтеразливов содержит, мас.%: пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель - 0,05-90,0, гидротроп - 0,05-95,0, поверхностно-активное вещество, в качестве которого используют неионогенные, цвиттер-ионные ПАВ или их смеси - 0-47,0, порошкообразный газообразователь, в качестве

RU 2719174 C1
RU 2719174 C1

которого используют среднюю или кислую соль угольной кислоты или их смеси - 0,2-70,0, порошкообразный кислотный агент, в качестве которого используют твердую органическую кислоту - остальное до 100. Технический результат заключается в обеспечении снижения межфазного натяжения между водой и нефтью или нефтепродуктами за счет высвобождения гидротропов: низкомолекулярных амфифильных веществ и поверхностно-активных веществ при контакте высокодисперсных частиц композиции с водой, повышении адсорбции частиц пористого носителя и органических амфифильных компонентов: гидротропов и ПАВ в составе композиции на границе раздела фаз вода - нефть или вода - нефтепродукты, интенсивном газовыделении при контакте композиции с водой. 10 пр.

RU 2719174 C1

RU 2719174 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 719 174**(13) **C1**

(51) Int. Cl.
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/68 (2006.01)
C02F 101/32 (2006.01)
C09K 3/32 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/16 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C02F 1/288 *(2019.08);* ***C02F 1/681*** *(2019.08);* ***C02F 2101/32*** *(2019.08);* ***C02F 2305/04*** *(2019.08);* ***C09K 3/32*** *(2019.08);* ***B01J 20/08*** *(2019.08);* ***B01J 20/10*** *(2019.08);* ***B01J 20/16*** *(2019.08);* ***B01J 20/26*** *(2019.08);* ***B01J 20/30*** *(2019.08);* ***Y02A 20/204*** *(2019.08)*

(21)(22) Application: **2019119050, 19.06.2019**

(24) Effective date for property rights:
19.06.2019

Registration date:
17.04.2020

Priority:
(22) Date of filing: **19.06.2019**

(45) Date of publication: **17.04.2020** Bull. № **11**

Mail address:
119991, Moskva, Leninskij prosp., 65, korp. 1, RGU nefti i gaza (NIU) imeni I.M. Gubkina, otdel zashchity intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):
Semenov Anton Pavlovich (RU),
Novikov Andrej Aleksandrovich (RU),
Kuchierskaya Aleksandra Aleksandrovna (RU),
Novik Kseniya Alekseevna (RU),
Kopitsyn Dmitrij Sergeevich (RU),
Gorbachevskij Maksim Viktorovich (RU),
Anikushin Boris Mikhajlovich (RU),
Gushchin Pavel Aleksandrovich (RU),
Ivanov Evgenij Vladimirovich (RU),
Grechishcheva Natalya Yurevna (RU),
Vinokurov Vladimir Arnoldovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Rossijskij gosudarstvennyj universitet nefti i gaza (natsionalnyj issledovatelskij universitet) imeni I.M. Gubkina" (RU)

(54) COMPOSITION FOR LIQUIDATING OIL SPILL

(57) Abstract:

FIELD: environmental protection.

SUBSTANCE: invention relates to environmental protection and can be used for liquidation of oil accumulations during production, transportation and storage of hydrocarbon raw material and products of its processing. Composition for liquidation of oil accumulations contains the following, wt%: porous hydrophobisated powdered carrier – 0.05–90.0, hydrotrope – 0.05–95.0, surface-active substance, which is represented by non-ionic, zwitterionic surfactants or their mixtures – 0–47.0, powdered gas-producing agent represented by medium or acid salt of carbonic acid or their mixture – 0.2–70.0, powdered acidic agent represented by solid organic acid – balance up to 100.

EFFECT: technical result is to reduce inter-phase tension between water and oil or oil products by releasing hydrotropes: low-molecular amphiphilic substances and surfactants when highly dispersed particles of composition with water, improved adsorption of porous carrier particles and organic amphiphilic components: hydrotropes and surfactants in composition at water-oil or water-oil products interface, intensive gas release at contact of composition with water.

1 cl, 10 ex

RU 2719174 C1

RU 2719174 C1

Изобретение относится к области охраны окружающей среды и может быть использовано для ликвидации нефтеразливов, в частности, разливов нефти и нефтепродуктов при добыче, транспортировке и хранении углеводородного сырья и продуктов его переработки.

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является серьезной экологической проблемой. Нефтяные разливы в море могут произойти на любом из этапов добычи, хранения или транспортировки нефти. В результате аварий при добыче и транспортировке углеводородного сырья в водную среду попадают значительные количества нефти, крайне негативно влияющей на водную флору и фауну, а также на экологическую обстановку в целом. По совокупности показателей токсичности и масштабов вовлечения в хозяйственную деятельность нефть является одним из наиболее существенных факторов экологического риска для биоты. В составе нефти имеются вещества мутагенного и канцерогенного действия, ингибиторы биосинтеза и другие токсины.

Для ликвидации нефтеразливов на поверхности водоемов используют механические методы (локализация с применением боновых заграждений или естественных ловушек и сбор с помощью насосов), сорбционные методы (поглощение нефти различными сорбентами), химические методы (применение диспергентов), методы контролируемого сжигания, а также биологические методы (биодеградация нефти углеводородокисляющими микроорганизмами, входящими в состав биопрепаратов). Применение диспергентов является одним основных способов борьбы с нефтеразливами.

Известен состав для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов под торговыми наименованиями Corexit 9527, Corexit 9500, которые производятся компанией Nalco [National Research Council, 1989. Using Oil Spill Dispersants on the Sea. National Academy Press, Washington, DC (Chapter 3)], [Lewis, A., Aurand, D. 1997. Putting Dispersants to Work: Overcoming Obstacles. API 4652A, American Petroleum Institute, Washington, DC.]. Данный состав получают смешением бутоксиэтанола, пропиленгликоля, смесей ПАВ и углеводородных органических растворителей. Недостатками известного состава является низкая биоразлагаемость и высокая токсичность из-за используемых в составе диспергента ПАВ.

Кроме того, в присутствии сырых нефтей наблюдается многократное повышение токсичности диспергентов Corexit по отношению определенным видам зоопланктона и простейших [Rico-Martinez R., Snell T.W., Shearer T.L. Synergistic toxicity of Macondo crude oil and dispersant Corexit 9500A® to the Brachionus plicatilis species complex (Rotifera) //Environmental Pollution. - 2013. - Т. 173. - С. 5-10], [Rogerson A., Berger J. The toxicity of the dispersant Corexit 9527 and oil-dispersant mixtures to ciliate protozoa //Chemosphere. - 1981. - Т. 10. - №. 1. - С. 33-39.].

Известен состав для ликвидации загрязнений органическими веществами водной поверхности (патент US 3676357, 1972), содержащий носитель с достаточно низкой плотностью, позволяющей плавать на поверхности воды (древесные опилки, силикаты, диатомит, остатки растительных масел, растительная мука, силикагель, древесный уголь, полиуретановая смола, поливинилхлорид), поверхностно-активный агент (стеарат натрия, алкилсульфонат натрия, стеарат калия, додецилбензолсульфонат натрия, пальмитат калия, оксиэтилированный нонилфенол (7:1) или триэтаноламин олеат) и смачивающий агент (изоамиловый спирт, глицерин, этиленгликоль, бутиловый спирт, амиловый спирт). Недостатками известного состава являются низкая биоразлагаемость, высокая токсичность целевой композиции для водной флоры и фауны, а также низкая эффективность эмульгирования нефти при отсутствии или недостаточной интенсивности

внешних факторов, влияющих на процесс перемешивания (ветер, течение, водная турбулентность, волнообразование).

Известен состав на основе гуминово-глинистого комплекса для получения эмульсии нефти или нефтепродуктов в воде (патент RU 2528651, 2013). Описываемый состав получают путем сорбции гуминового вещества на поверхности диспергированных частиц глинистых минералов при значении водородного показателя pH 3-8. Гуминово-глинистый комплекс содержит от 0,5 до 20% мас. гуминовых веществ, 80-99,5% минеральной компоненты. Применение данного стабилизатора для очистки поверхности акваторий, загрязненной нефтью или нефтепродуктами, предполагает его нанесение на нефтяную пленку в виде суспензии или порошка с образованием эмульсии нефти в воде. После обработки эмульгированные капли нефти опускаются на дно и подвергаются биоразложению аборигенными микроорганизмами.

Недостатком известного состава является сложность получения диспергента, невозможность обеспечения постоянства его эмульгирующих свойств вследствие того, что используемые в составе диспергента гуминовые вещества не имеют определенной химической структуры. Кроме того, при отсутствии или недостаточной интенсивности внешних факторов, влияющих на процесс перемешивания (ветер, течение, водная турбулентность, волнообразование), состав на основе гуминово-глинистого комплекса будет иметь низкую эмульгирующую способность по отношению к нефтяному пятну.

Наиболее близким к предлагаемому составу для ликвидации нефтеразливов является состав, описанный в заявке WO 2005115603, 2005. Указанный состав для диспергирования нефтеразливов на поверхности воды на основе твердых частиц содержит инкапсулированный жидкий диспергирующий компонент в расплаве матричного материала. При этом диспергирующий компонент является смесью поверхностно-активных веществ, таких как сорбитан моноолеат, полиоксиэтилированный сорбитан моноолеат, полиоксиэтилированный сорбитан триолеат, диоктилсульфосукцинат натрия.

Недостатками известного состава являются недостаточная биоразлагаемость, низкая эффективность использования в условиях пониженных температур и при отсутствии или недостаточной интенсивности внешних факторов, влияющих на процесс перемешивания, таких как ветер, течение, водная турбулентность, волнообразование.

Техническая проблема настоящего изобретения заключается в повышении эффективности состава для ликвидации нефтеразливов в условиях пониженных температур и при отсутствии факторов, влияющих на перемешивание композиции, воды и нефти/нефтепродуктов, повышении эмульгирующей способности и стабильности целевой композиции, в том числе, при низких температурах.

Указанная техническая проблема решается описываемым составом для ликвидации нефтеразливов, содержащим пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель, гидротроп, поверхностно-активное вещество, порошкообразный газообразователь и порошкообразный кислотный агент при следующем соотношении компонентов, % мас.:

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	0,05-90,0
гидротроп	0,05-95,0
поверхностно-активное вещество	0-47,0
порошкообразный газообразователь	0,2-70,0
порошкообразный кислотный агент	остальное, до 100

Достигаемый технический результат заключается в обеспечении снижения межфазного

натяжения между водой и нефтью или нефтепродуктами за счет высвобождения гидротропов (низкомолекулярных амфифильных веществ) и поверхностно-активных веществ при контакте высокодисперсных частиц композиции с водой, повышении адсорбции частиц пористого носителя и органических амфифильных компонентов (гидротроп, ПАВ) в составе композиции на границе раздела фаз вода-нефть или нефтепродукты, интенсивном газовыделении при контакте композиции с водой.

В качестве пористого порошкообразного носителя используют дисперсные силикатные материалы, имеющие средний размер частиц, предпочтительно, не более 100 мкм и несущие поверхностный заряд, обеспечивающий возможность модификации поверхности носителя различными органическими гидрофобизаторами. К таким материалам относятся, например, оксид кремния, оксид алюминия, галлуазит, каолинит, монтмориллонит, сепиолит, диатомит и другие алюмосиликатные или магнийсиликатные пористые материалы, а также смеси вышеперечисленных материалов. Предпочтительным вариантом реализации технического решения является использование галлуазита, являющегося алюмосиликатным минералом, имеющим структуру нанотрубок длиной около 1 мкм, диаметром 50-70 нм, обладающих внутренней полостью диаметром 15-20 нм. Внутренняя поверхность нанотрубок галлуазита состоит из оксида алюминия и вследствие этого несет частичный положительный заряд. Внешняя поверхность состоит из диоксида кремния и, соответственно, заряжена отрицательно. Противоположный заряд внутренней, и внешней поверхности нанотрубок галлуазита позволяет проводить его модификацию широким спектром как ионогенных, так и неионогенных органических модификаторов. Исходные материалы для получения пористого порошкообразного носителя на основе дисперсных силикатных материалов являются гидрофильными, способны впитывать воду и имеют низкое значение (менее 60 градусов) контактного краевого угла смачивания на границе раздела твердое тело - вода - нефть (гидрофобный органический растворитель).

Для обеспечения лучшей адсорбции пористого порошкообразного носителя на границе раздела вода - нефть, и, как следствие, повышения эмульгирующей способности состава проводят гидрофобизацию (модификацию) поверхности носителя. Гидрофобизация позволяет получить пористый порошкообразный носитель с краевым углом смачивания по воде под слоем гидрофобного органического растворителя от 60 до 120°. Наиболее предпочтительным является использование гидрофобизированного пористого порошкообразного носителя с краевым углом смачивания по воде под слоем гидрофобного органического растворителя 90°.

В качестве гидрофобизаторов используют органические модификаторы, образующие адсорбционный слой на поверхности носителя, предпочтительно за счет зарядового или гидрофобного взаимодействия с поверхностью пористого носителя, и способных после нагревания в атмосфере инертного газа образовывать нерастворимый в воде гидрофобный слой на поверхности носителя, что приводит к увеличению краевого угла смачивания обработанного носителя по воде. Гидрофобизатор может быть выбран из группы, включающей катионные поверхностно-активные вещества (в частности, галогениды алкилтриметиламмония, галогениды диалкилдиметиламмония, галогениды алкилдиметилариламмония, галогениды тетраалкиламмония), амфотерные поверхностно-активные вещества (в частности, алкамидопропилбетаины, алкилбетаины, алкиламинокарбоновые кислоты, производные алкилимидазолинов, алкиламиноалкансульфонаты), неионогенные поверхностно-активные вещества (в частности, оксиэтилированные спирты, оксипропилированные спирты,

алкилдиметиламиноксиды, алкиламидопропиламиноксиды), вещества, диссоциирующие в водных растворах с образованием полимерных катионов (в частности, гидрохлориды поли(алкиленгуанидинов)), неионогенные водорастворимые полимеры (в частности, поли(К-виниллактамы)), смеси указанных веществ.

Гидрофобизацию проводят путем выдерживания пористого порошкообразного носителя в водном растворе органического модификатора. При этом на поверхности пористого порошкообразного носителя происходит адсорбция молекул модификаторов. Для проведения гидрофобизации (модификации) поверхности пористого порошкообразного носителя могут быть использованы водные растворы с концентрацией модификатора от 0,1 до 50% мас. Массовое соотношение пористого порошкообразного носителя и модификатора составляет от 1000:1 до 1:10. Предпочтительным является массовое соотношение носителя и модификатора от 100:1 до 1:5, наиболее предпочтительно от 50:1 до 1:1, например, 20:1. Органический модификатор и воду смешивают в заданном соотношении, перемешивают до образования однородного раствора и вносят в полученный раствор пористый порошкообразный носитель. Выдерживание последнего в растворе проводят при перемешивании в течение 1-48 часов, затем отделяют осадок, например, фильтрованием. После чего полученный осадок нагревают в атмосфере инертного газа (аргон, гелий или азот) и выдерживают при температуре 300°С-1000°С. Нагревание предпочтительно осуществляют в следующем температурном режиме: нагревание до температуры 100°С-120°С при скорости нагрева не выше 10°С/мин, выдерживание при температуре 100°С-120°С до удаления слабосвязанной воды в течение 1-6 ч, нагревание до температуры 300°С-1000°С при скорости нагрева не выше 10°С/мин, выдерживание при температуре 300°С-1000°С в течение 1-12 ч до превращения адсорбированного на твердом пористом носителе вещества (модификатора) в углерод, обнаруживаемого по потемнению носителя. Обугливание адсорбированного на поверхности пористого порошкообразного носителя вещества приводит к гидрофобизации поверхности пористого носителя, что способствует повышению краевого угла смачивания по воде под слоем гидрофобного органического растворителя и улучшает эмульгирующую способность состава. После выдерживания при температуре 300°С-1000°С, полученный модифицированный пористый порошкообразный носитель охлаждают до комнатной температуры. Функция гидрофобизированного пористого порошкообразного носителя в описываемом составе заключается в повышении стабильности эмульсии нефти (продукта нефтепереработки) в воде за счет снижения межфазного натяжения и образования структурно-механического барьера на границе раздела вода - нефть.

В качестве гидротропа в описываемом составе возможно использовать индивидуальное вещество или смесь веществ, выбранных из ряда: низшие одноатомные спирты (в частности, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, бутанол-2, изобутанол, трет-бутанол, н-пентанол, изоамиловый спирт), низшие многоатомные спирты (в частности, моноэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, 1,2-бутиленгликоль, 1,3-бутиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль, глицерин), простые эфиры низших многоатомных спиртов (в частности, моно- и диалкиловые эфиры моноэтиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля, глицерина, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дипропиленгликоля; например, метилцеллозрльв, этилцеллозольв, пропилцеллозольв, бутилцеллозольв, метиловый эфир диэтиленгликоля, этиловый эфир диэтиленгликоля, пропиловый эфир диэтиленгликоля, бутиловый эфир диэтиленгликоля). Гидротроп является амфифильным соединением, поэтому он обладает свойствами поверхностно-активного вещества и за счет понижения межфазного натяжения на

границе раздела вода-нефть и вода-нефть-твердое тело (пористый порошкообразный носитель) повышает стабильность эмульсии и обеспечивает более высокую эмульгирующую способность состава. Использование гидротропа вместо традиционных ионогенных ПАВ позволяет повысить биоразлагаемость и уменьшить токсичность состава. Авторами установлено, что добавление малых количеств гидротропов понижает межфазное натяжение между водой и углеводородом, так же, как и для традиционных поверхностно-активных веществ. В отличие от традиционных поверхностно-активных веществ гидротропы не образуют стабильных мицелл в водных растворах вследствие малого размера гидрофобных частей их молекул. За счет сравнительно малых размеров молекул гидротропы существенно снижают не только равновесное, но и динамическое поверхностное и межфазное натяжение, в том числе, при малых временах жизни поверхности. Благодаря этой особенности присутствие гидротропа обеспечивает высокую эффективность эмульгирования нефти или нефтепродуктов даже при малом времени контакта.

В качестве поверхностно-активного вещества в предложенном составе используют неионогенные или цвиттер-ионные ПАВ, или их смеси. Предпочтительно используют неионогенные или цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества, молекулы которых состоят из гидрофобного фрагмента (углеводородный радикал) и полярного фрагмента (полиэтиленрксидный, полипропиленоксидный, сорбитановый, бетаиновый, глюкозидный). Наиболее предпочтительно используют сложные эфиры сорбитанов и жирных органических кислот (каприновая, лауриновая, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая), сложные эфиры полиэтиленгликоля и жирных органических кислот, сложные эфиры полипропиленгликоля и жирных органических кислот, простые эфиры полиэтиленгликоля и жирных спиртов, простые эфиры полипропиленгликоля и жирных спиртов, алкилбетаины, алкамидоалкилбетаины, например, вещество или смесь веществ, выбранных из ряда: монолаурат сорбитана, монопальмитат сорбитана, моноолеат сорбитана, моностеарат сорбитана, монолаурат полиэтиленгликоля, моностеарат полиэтиленгликоля, моноолеат полиэтиленгликоля, монококоат полиэтиленгликоля (продукт этерификации полиэтиленгликоля жирными кислотами входящими в состав кокосового масла), монолаурат полипропиленгликоля, моностеарат полипропиленгликоля, моноолеат полипропиленколя, монококоат полипропиленколя, додецилбетаин, тетрадецилбетаин, гексадецилбетаин, кокамидопропилбетаин (амид, получаемый из диметиламинопропиламина и кокосового масла). Функция ПАВ в описываемом составе заключается в повышении стабильности эмульсии нефти (продукта нефтепереработки) в воде за счет снижения межфазного натяжения и образования структурно-механического барьера на границе раздела вода - нефть.

В качестве порошкообразного газообразователя в описываемом составе возможно использовать, в частности, индивидуальную среднюю соль угольной кислоты, в частности (карбонат лития, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат рубидия, карбонат цезия, карбонат магния, карбонат кальция, карбонат стронция, карбонат бария), индивидуальную кислую соль угольной кислоты, в частности (гидрокарбонат лития, гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат калия, гидрокарбонат рубидия, гидрокарбонат цезия, гидрокарбонат магния, гидрокарбонат кальция, гидрокарбонат стронция, гидрокарбонат бария) или смесь указанных солей.

В качестве порошкообразного кислотного агента в описываемом составе возможно использовать, в частности, твердую органическую кислоту, предпочтительно с константой диссоциации более 10^{-10} (то есть с величиной pK_a меньшей или равной 10), например, выбранную из ряда: лимонная кислота, итаконовая кислота цитраконовая

кислота, аконитовая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, яблочная кислота, виноградная кислота, щавелевая кислота, малоновая кислота.

Предпочтительно средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента составляет не более 100 мкм. Наличие в составе описываемой композиции порошкообразных газообразователя и кислотного агента позволяет значительно повысить эмульгирующую способность состава при его использовании для ликвидации нефтеразливов в условиях пониженных температур и при отсутствии или недостаточной интенсивности внешних факторов, влияющих на процесс перемешивания, таких как ветер, течение, водная турбулентность, волнообразование. Внесение описываемого состава в водную среду приводит к растворению в воде газообразователя и кислотного агента и реакции нейтрализации между ними, сопровождающейся интенсивным выделением углекислого газа, что позволяет значительно повысить эффективность эмульгирования разливов нефти и нефтепродуктов.

Выбор гидротропа, газообразователя, кислотного агента и их соотношения проводят таким образом, чтобы находящиеся в составе композиции в твердой фазе газообразователь и кислотный агент не реагировали между собой до внесения композиции в водную среду.

Получение описываемого состава проводят следующим образом. Полученный гидрофобизированный пористый порошкообразный носитель смешивают с гидротропом и поверхностно-активным веществом. На полученную смесь воздействуют ультразвуком частотой 20-100 кГц для более полного вытеснения воздуха и насыщения свободного объема пор порошкообразного носителя гидротропом и поверхностно-активным веществом. После ультразвуковой обработки указанной смеси, при необходимости, отделяют избыток жидкой смеси гидротропа и поверхностно-активного вещества с помощью, например, декантирования, центрифугирования, фильтрования.

Далее проводят смешение газообразователя с кислотным агентом с последующим измельчением образованной смеси до достижения среднего размера частиц, предпочтительно, менее 100 мкм. Измельчение смеси позволяет значительно повысить площадь межфазного контакта твердого газообразователя и кислотного агента и должно проводиться в отсутствие жидкой воды для того, чтобы при измельчении не протекала реакция нейтрализации между газообразователем и кислотным агентом.

На последнем этапе к смеси гидрофобизированного пористого порошкообразного носителя, гидротропа и поверхностно-активного вещества добавляют вышеуказанную смесь порошкообразных газообразователя и кислотного агента, получая при этом целевой состав для ликвидации нефтеразливов.

Полученный состав используют для ликвидации нефтеразливов при удельном расходе от 0,01 до 20 кг/м^2 в расчете на площадь загрязненного водного зеркала. После внесения описываемого состава в водную среду протекает процесс эмиссии органических амфифильных компонентов (гидротроп, ПАВ) из внутреннего объема пор твердого носителя, что приводит к понижению межфазного натяжения на границе раздела вода-нефть и значительно облегчает процесс эмульгирования разлитых нефти или нефтепродуктов. Наличие в составе таких компонентов, как гидрофобизированный порошкообразный носитель, гидротроп и поверхностно-активное вещество, обладающих поверхностной активностью на границе раздела вода - нефть (продукт нефтепереработки) позволяет повысить эмульгирующую способность композиции за счет синергетического эффекта совместного действия, что является неожиданным результатом. Интенсивное выделение углекислого газа при внесении композиции в

водную среду обеспечивает высокую эффективность процесса эмульгирования нефтеразливов при отсутствии или недостаточной интенсивности внешних факторов, влияющих на процесс перемешивания, таких как ветер, течение, водная турбулентность, волнообразование.

Заявляемый состав для ликвидации нефтеразливов иллюстрируется следующими примерами, которые не ограничивают область его применения.

Пример 1

В качестве пористого порошкообразного носителя используют галлуазит, предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 10 мкм. Поверхность галлуазита модифицируют путем его контактирования с органическим модификатором - водным раствором гидрохлорида поли(гексаметиленгуанидина) концентрацией 1% мас. при перемешивании в течение 1 часа. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере гелия до температуры 300°С, выдерживают при данной температуре в течение 1 часа, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный пористый порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	90,0
гидротроп (н-бутиловый эфир моноэтиленгликоля)	9
поверхностно-активное вещество	0
порошкообразный газообразователь (гидрокарбонат натрия)	0,57
порошкообразный кислотный агент (лимонная кислота)	0,43

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в композиции составляет 90 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава при эмульгировании нефти без перемешивания. В стакан помещают 10 мл модельной морской воды (здесь и далее водный раствор NaCl концентрацией 3,6% мас.) и 1 мл нефти (Ван-Еганское месторождение, Ханты-Мансийский автономный округ), добавляют 0,3 г состава при температуре 20°С. Отмечают газообразование, вызванное выделением углекислого газа в результате реакции гидрокарбоната натрия с лимонной кислотой и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель даже в отсутствие перемешивания.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании по следующей методике. В стеклянную колбу на 250 мл помещают 100 мл модельной морской воды, добавляют 100 мкл нефти (Ван-Еганское месторождение, Ханты-Мансийский автономный округ) и 0,0300 г состава. Колбу закрывают стеклянной пробкой со шлифом и перемешивают содержимое на шейкере в течение 20 минут при 200 об/мин и температуре 20°С. После перемешивания переливают смесь в делительную воронку объемом 250 мл и выдерживают для ее расслаивания в течение 10 минут. После этого отделяют нижний водный слой, содержащий эмульгированную нефть, переносят его в другую делительную воронку и 3 раза экстрагируют дихлорметаном порциями по 15 мл. Экстракцию проводят при комнатной температуре 20°С следующим образом. В делительную воронку с нижним водным слоем добавляют 15 мл дихлорметана, закрывают стеклянной пробкой и интенсивно встряхивают в течение 20 секунд. Далее сбрасывают избыточное давление растворителя через кран и после разделения фаз (в течение 3 минут) отделяют нижний дихлорметановый слой, содержащий экстрагированную нефть. Три полученных таким образом экстракта объединяют, добавляют чистый дихлорметан до объема 50 мл и регистрируют на спектрофотометре

спектр поглощения полученного экстракта в диапазоне длин волн 200-800 нм. По спектрам определяют оптические плотности экстракта A_{340} и A_{370} при длинах волн 340 нм и 370 нм соответственно. Объем эмульгированной нефти V_1, содержащийся в водном слое, определяют по уравнению 1:

$$V_1 = 0{,}5 \cdot \left(\frac{A_{340}}{k_1} + \frac{A_{370}}{k_2}\right) \quad (1)$$

где k_1 и k_2 - тангенсы углов наклона градуировочных линейных зависимостей оптической плотности растворов (для длин волн 340 нм и 370 нм соответственно) с различным известным содержанием нефти в дихлорметане (4 раствора с содержанием нефти 0 мкл, 20 мкл, 50 мкл, 100 мкл нефти в 50 мл дихлорэтана). Эмульгирующую способность состава в % отн. (здесь и далее) определяют по уравнению 2:

$$E = \left(\frac{V_1}{V_0} - \frac{V_{1*}}{V_{0*}}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

Где V_0 - исходный объем нефти, взятый для эмульгирования исследуемым составом, V_{0*} - исходный объем нефти, взятый для эмульгирования в холостом опыте (при эмульгировании нефти в модельной морской воде без состава), V_{1*} - объем нефти, эмульгированной в модельной морской воде в холостом опыте.

Эмульгирующая способность состава, полученного по примеру 1 составила 69%.

Пример 2

В качестве пористого порошкообразного носителя используют каолинит, предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 20 мкм. Поверхность каолинита модифицируют путем его контактирования с водным раствором поли (винилкапролактама) концентрацией 2% мас. при перемешивании в течение 12 часов. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере азота до температуры 300°С, выдерживают при данной температуре в течение 12 часов, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	0,05
гидротроп (н-бутиловый спирт)	1
поверхностно-активное вещество (оксиэтилированный моноолеат сорбитана)	0,5
порошкообразный газообразователь (карбонат натрия)	53,3
порошкообразный кислотный агент (щавелевая кислота)	45,15

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в композиции составляет 70 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава по эмульгированию нефти без перемешивания аналогично примеру 1. Отмечают газообразование и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании аналогично примеру 1. Для полученного по данному примеру состава эмульгирующая способность составила 51%.

Пример 3

В качестве пористого порошкообразного носителя используют монтмориллонит,

предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 30 мкм. Поверхность монтмориллонита модифицируют путем его контактирования с водным раствором бромида цетилтриметиламмония концентрацией 5% мас. при перемешивании в течение 4 часов. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере азота до температуры 500°С, выдерживают при данной температуре в течение 2 часов, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	4,6
гидротроп (трет-бутиловый спирт)	2,3
поверхностно-активное вещество (монолаурат полиэтиленгликоля)	2,3
порошкообразный газообразователь (карбонат натрия)	41,1
порошкообразный кислотный агент (лимонная кислота)	49,7

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в композиции составляет 60 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава по эмульгированию нефти без перемешивания аналогично примеру 1. Отмечают газообразование и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании аналогично примеру 1. Для полученного по данному примеру состава эмульгирующая способность составила 72%.

Пример 4

В качестве пористого порошкообразного носителя используют галлуазит, предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 20 мкм. Поверхность галлуазита модифицируют путем его контактирования с водным раствором хлорида дидецилдиметиламмония концентрацией 0,5% мас. при перемешивании в течение 2 часов. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере азота до температуры 600°С, выдерживают при данной температуре в течение 1 часа, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	45,5
гидротроп (бутанол-2)	22,7
поверхностно-активное вещество (кокамидопропилбетаин)	22,7
порошкообразный газообразователь (гидрокарбонат натрия)	5,9
порошкообразный кислотный агент (щавелевая кислота)	3,2

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в композиции составляет 80 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава по эмульгированию нефти без перемешивания аналогично примеру 1. Отмечают газообразование и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании аналогично примеру 1. Для полученного по данному примеру состава эмульгирующая

способность составила 96%.

Пример 5

В качестве пористого порошкообразного носителя используют сепиолит, предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 40 мкм. Поверхность сепиолита модифицируют путем его контактирования с водным раствором алкилбетаина C_{10}-C_{12} концентрацией 1% мас. при перемешивании в течение 6 часов. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере аргона до температуры 800°С, выдерживают при данной температуре в течение 1 часа, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	0,9
гидротроп (бутиловый эфир диэтиленгликоля)	0,05
поверхностно-активное вещество (монолаурат полипропиленгликоля)	0,05
порошкообразный газообразователь (карбонат калия)	49,5
порошкообразный кислотный агент (яблочная кислота)	49,5

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в композиции составляет 95 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава по эмульгированию нефти без перемешивания аналогично примеру 1. Отмечают газообразование и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании аналогично примеру 1. Для полученного по данному примеру состава эмульгирующая способность составила 45%.

Пример 6

В качестве пористого порошкообразного носителя используют галлуазит, предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 20 мкм. Поверхность сепиолита модифицируют путем его контактирования с водным раствором алкилбетаина C_{10}-C_{12} концентрацией 1% мас. при перемешивании в течение 6 часов. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере аргона до температуры 500°С, выдерживают при данной температуре в течение 2 часа, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	0,5
гидротроп (бутанол-2)	0,25
поверхностно-активное вещество (монопальмитат полиэтиленгликоля)	0,25
порошкообразный газообразователь (карбонат натрия)	70,0
порошкообразный кислотный агент (щавелевая кислота)	29,0

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в композиции составляет 75 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава по эмульгированию нефти без перемешивания аналогично примеру 1. Отмечают газообразование и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании аналогично примеру 1. Для полученного по данному примеру состава эмульгирующая способность составила 53%.

Пример 7

В качестве пористого порошкообразного носителя используют галлуазит, предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 30 мкм. Поверхность сепиолита модифицируют путем его контактирования с водным раствором алкилбетаина C_{10}-C_{12} концентрацией 0,5% мас. при перемешивании в течение 4 часов. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере аргона до температуры 400°С, выдерживают при данной температуре в течение 3 часов, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	0,5
гидротроп (трет-бутаноп)	0,5
поверхностно-активное вещество (мономиристат полиэтиленгликоля)	0,5
порошкообразный газообразователь (гидрокарбонат натрия)	38,5
порошкообразный кислотный агент (лимонная кислота)	60,0

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в композиции составляет 50 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава по эмульгированию нефти без перемешивания аналогично примеру 1. Отмечают газообразование и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании аналогично примеру 1. Для полученного по данному примеру состава эмульгирующая способность составила 58%.

Пример 8

В качестве пористого порошкообразного носителя используют монтмориллонит, предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 40 мкм. Поверхность монтмориллонита модифицируют путем его контактирования с водным раствором алкилдиметиламиноксида C_{12}-C_{14} концентрацией 2% мас. при перемешивании в течение 8 часов. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере гелия до температуры 550°С, выдерживают при данной температуре в течение 4 часов, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	4,69
гидротроп (н-пропанол)	95
поверхностно-активное вещество (моноолеат сорбитана)	0,01
порошкообразный газообразователь (гидрокарбонат калия)	0,20
порошкообразный кислотный агент (виноградная кислота)	0,10

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в

композиции составляет 65 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава по эмульгированию нефти без перемешивания аналогично примеру 1. Отмечают газообразование и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании аналогично примеру 1. Для полученного по данному примеру состава эмульгирующая способность составила 82%.

Пример 9

В качестве пористого порошкообразного носителя используют галлуазит, предварительно измельченный до среднего размера частиц менее 90 мкм. Поверхность галлуазита модифицируют путем его контактирования с водным раствором алкилдиметиламиноксида C_{10}-C_{12} концентрацией 0,5% мас. при перемешивании в течение 2 часов. Осадок отделяют от раствора с помощью центрифугирования и нагревают в атмосфере гелия до температуры 400°С, выдерживают при данной температуре в течение 5 часов, охлаждают до 20°С, получая гидрофобизированный порошкообразный носитель.

По вышеописанной методике готовят состав для ликвидации нефтеразливов со следующим содержанием компонентов (% мас.):

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	4,7
гидротроп (изопропанол)	47
поверхностно-активное вещество (оксиэтилированный монопальмитат сорбитана)	47
порошкообразный газообразователь (карбонат магния)	0,58
порошкообразный кислотный агент (малоновая кислота)	0,72

Средний размер частиц порошкообразных газообразователя и кислотного агента в композиции составляет 75 мкм. Проводят оценку эффективности полученного состава по эмульгированию нефти без перемешивания аналогично примеру 1. Отмечают газообразование и самопроизвольное эмульгирование нефти в виде взвешенных в воде крупных капель.

Проводят оценку эмульгирующей способности состава при перемешивании аналогично примеру 1. Для полученного по данному примеру состава эмульгирующая способность составила 95%.

Пример 10

Проведено сравнение эмульгирующей способности заявляемого и известного состава (смесь 40% мас. дисперсанта марки Corexit и 60% мас. стеариновой кислоты) без перемешивания (в остальном условия аналогичны условиям примера 1). Было установлено, что известный состав не обеспечивает эмульгирование нефти в воде без перемешивания, в то время как заявляемый состав, эффективно эмульгирует нефть в воде без перемешивания за счет газовыделения при контакте композиции с водой.

Определена эмульгирующая способность известного состава (смесь 40% мас. дисперсанта марки Corexit и 60% мас. стеариновой кислоты), при эмульгировании нефти при перемешивании аналогично примеру 1. Эмульгирующая способность известного состава составила 44%. Из вышеприведенных данных следует, что эмульгирующая способность заявляемого состава составляет до 96%. Таким образом, известный состав значительно хуже эмульгирует нефть в воде при перемешивании, чем заявляемый состав.

Использование описываемого состава, содержащего компоненты в иных концентрациях, входящих в заявленный интервал, приводит к аналогичным результатам.

Использование компонентов в количествах, выходящих за данный интервал, не приводит к желаемым результатам.

Таким образом, заявляемый состав является композицией на основе высокодисперсных частиц, которые при контакте с водой образуют газ, выделяют амфифильные вещества, снижающие межфазное натяжение между водой и нефтью (или водой и нефтепродуктами), а также адсорбируются на границе раздела фаз вода - нефть (или вода - нефтепродукты), дополнительно стабилизируя образующуюся эмульсию, вследствие чего получаемая композиция обладает повышенным эмульгирующим действием даже в условиях пониженных температур и при отсутствии или недостаточной интенсивности таких внешних факторов, как ветер, течение, водная турбулентность, волны.

(57) Формула изобретения

Состав для ликвидации нефтеразливов, содержащий пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель, гидротроп, поверхностно-активное вещество, в качестве которого используют неионогенные, цвиттер-ионные ПАВ или их смеси, порошкообразный газообразователь, в качестве которого используют среднюю или кислую соль угольной кислоты или их смеси, и порошкообразный кислотный агент, в качестве которого используют твердую органическую кислоту, при следующем соотношении компонентов, мас.%:

пористый гидрофобизированный порошкообразный носитель	0,05-90,0
гидротроп	0,05-95,0
поверхностно-активное вещество	0-47,0
порошкообразный газообразователь	0,2-70,0
порошкообразный кислотный агент	остальное - до 100