



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월17일
(11) 등록번호 10-2058941
(24) 등록일자 2019년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B09C 1/02 (2006.01) C09K 17/00 (2006.01)
C09K 3/32 (2006.01) B82Y 30/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류
B09C 1/02 (2013.01)
C09K 17/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7032927
(22) 출원일자(국제) 2015년12월08일
심사청구일자 2018년02월22일

(85) 번역문제출일자 2017년11월14일
(65) 공개번호 10-2018-0004157
(43) 공개일자 2018년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/RU2015/000855
(87) 국제공개번호 WO 2016/178597
국제공개일자 2016년11월10일

(30) 우선권주장
2015117416 2015년05월07일 러시아(RU)

(56) 선행기술조사문헌
EP02862843 A1*
KR1020120089621 A*
US20040235673 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
오브세스트보 에스 오그라니체노이 오프벳스트에
노스트유 "엔피오 비오미크로젤리"
러시아 620100 에카테린버그 95 코프 3 볼샤코바
디 22 유엘

(72) 발명자
엘라긴, 안드레이 알렉산드로비
러시아 620142 에카테린버그 20 케이브이 48 디
즈빌링가 유엘

미로노프, 막심 아나톨리비치
러시아 620102 에카테린버그 38 케이브이 182 디
볼고그라드스카야 유엘

슐레포프, 일야 드미트리비
러시아 620109 에카테린버그 70 케이브이 10 에이
디 메탈루어고프 유엘

(74) 대리인
최한성

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 박재우

(54) 발명의 명칭 **토양 또는 경질 표면 세정용 제품 및 그 적용 방법**

(57) 요약

본 일군의 발명은 유기 화학과 관련되고, 석유, 잔사유, 다양한 종류의 연료, 탄화수소, 액체 연료 등의 다양한 종류의 유류의 세정에 사용될 수 있다. 또한, 본 일군의 발명은, 유류 또는 유류 제품의 저장 탱크의 내면, 유류의 추출, 처리 또는 이송에 사용되는 장치, 저장 설비 내의 유류 제품, 보어 머드, 자갈 및 모래의 처리에 사용되는 장치 등의 경질 표면, 또는 다른 경질 표면으로부터, 석유, 유류, 잔사유, 다양한 종류의 연료, 탄화수소 및 기타 석유 제품을 처리하거나 채취하는데 사용될 수 있다.

천연 다당류와 표면 활성제의 수용액 형태의 토양 또는 경질 표면 세정용 제품. 원형과 다르게, 사용되는 천연 다당류는 분자량이 20,000-200,000 D이고 입자 크기가 50-600 μm인 다당류의 마이크로 겔이고, 수용액 내의 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제의 총 농도는 적어도 0.2 g/l이며, 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제와의 중량비율은 10:1-1:10의 범위 이내이다.

본 일군의 발명은, 석유 및 석유 제품을 포함하는 유류로부터 경질 표면 또는 토양을 세정할 수 있고, 물질의 구체적인 소비량을 감소시킬 수 있다. 또한, 유류로부터 경질 표면 또는 토양을 세정하는 공정의 환경적인 안정성을 향상시킬 수 있고, 경질 표면 또는 토양으로부터 제거된 다양한 유류 및 표면 활성제의 재활용을 용이하게 할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09K 3/32 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유류 또는 유류 제품을 포함하는 토양 또는 경질 표면 세정용 제품으로서,
 천연 다당류와 표면 활성제의 수용액 형태이며,
 상기 천연 다당류는, 분자량이 20,000 내지 200,000 Da이고 입자 크기가 50 내지 600 nm인 다당류 마이크로 겔 이고,
 상기 수용액 내의 상기 다당류 마이크로 겔과 상기 표면 활성제의 총 농도는 적어도 0.2 g/l이고,
 상기 표면 활성제에 대한 상기 다당류 마이크로 겔의 중량비율은 10:1 내지 1:10의 범위 이내이며,
 상기 다당류 마이크로 겔은, 토양 또는 경질 표면에 단분자층을 형성하여, 유류 또는 유류 제품을 캡슐화하는 것을 특징으로 하는 토양 또는 경질 표면 세정용 제품.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 다당류 마이크로 겔은 카르복시메틸 셀룰로오스를 기초로 하는 마이크로 겔이고, 상기 표면 활성제는 음이온 표면 활성제인 토양 또는 경질 표면 세정용 제품.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 다당류 마이크로 겔은 카르복시기를 포함하는 펙틴 물질을 기초로 하는 마이크로 겔이고, 상기 표면 활성제는 음이온 표면 활성제인 토양 또는 경질 표면 세정용 제품.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 다당류 마이크로 겔은 치토산 계 마이크로 겔이고, 상기 표면 활성제는 양이온 표면 활성제인 토양 또는 경질 표면 세정용 제품.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 다당류 마이크로 겔은 아미노기를 포함하는 펙틴 계 마이크로 겔이고, 상기 표면 활성제는 양이온 표면 활성제인 토양 또는 경질 표면 세정용 제품.

청구항 6

천연 다당류와 표면 활성제의 수용액인 시약을 사용하여 유류 또는 유류 제품을 포함하는 토양 입자를 처리한 후, 반응 생성물을 유류와 함께 걸어 내는, 토양 세정 방법으로서,
 토양을 회수하고 나서, 상기 시약에 담그고,
 상기 천연 다당류는, 분자량이 20,000 내지 200,000 Da이고 입자 크기가 50 내지 600 nm인 다당류 마이크로 겔 이고,
 상기 수용액 내의 상기 다당류 마이크로 겔과 상기 표면 활성제의 총 농도는 적어도 0.2 g/l이고,
 상기 표면 활성제에 대한 상기 다당류 마이크로 겔의 중량비율은 10:1 내지 1:10의 범위 이내이며,
 상기 다당류 마이크로 겔은, 토양 표면에 단분자층을 형성하여, 유류 또는 유류 제품을 캡슐화하는 것을 특징으로 하는 토양 세정 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 토양을 상기 시약에 담그기 전에 또는 상기 토양을 상기 시약에 담그는 동안에, 그 입자의 크기가 50 mm보다 크지 않도록 상기 토양을 기계적으로 분쇄하는 공정을 더욱 포함하는 토양 세정 방법.

청구항 8

천연 다당류와 표면 활성제의 수용액을 사용하여 유류 또는 유류 제품을 포함하는 토양 입자를 처리한 후, 상기 수용액과 유류의 상호 작용 생성물을 걷어 내는, 경질 표면의 세정 방법으로서,

상기 천연 다당류는, 분자량이 20,000 내지 200,000 Da이고 입자 크기가 50 내지 600 nm인 다당류 마이크로 겔이고,

상기 수용액 내의 상기 다당류 마이크로 겔과 상기 표면 활성제의 총 농도는 적어도 0.2 g/l이고,

상기 표면 활성제에 대한 상기 다당류 마이크로 겔의 중량비율은 10:1 내지 1:10의 범위 이내이며,

상기 다당류 마이크로 겔은, 경질 표면에 단분자층을 형성하여, 유류 또는 유류 제품을 캡슐화하는 것을 특징으로 하는 경질 표면의 세정 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 다당류 마이크로 겔은 카르복시메틸 셀룰로오스를 기초로 하는 마이크로 겔이고, 상기 표면 활성제는 음이온 표면 활성제인 경질 표면의 세정 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 다당류 마이크로 겔은 카르복시기를 포함하는 펙틴 물질을 기초로 하는 마이크로 겔이고, 상기 표면 활성제는 음이온 표면 활성제인 경질 표면의 세정 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 다당류 마이크로 겔은 치토산 계 마이크로 겔이고, 상기 표면 활성제는 양이온 표면 활성제인 경질 표면의 세정 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 다당류 마이크로 겔은 아미노기를 포함하는 펙틴 계 마이크로 겔이고, 상기 표면 활성제는 양이온 표면 활성제인 경질 표면의 세정 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 일군의 발명은 유기 화학과 관련되고, 석유, 잔사유, 다양한 종류의 연료, 탄화수소, 액체 연료 등의 다양한 종류의 유류의 제거에 사용될 수 있다. 또한, 본 일군의 발명은, 유류 또는 유류 제품의 저장 탱크의 내면, 석유 제품의 생산 뿐만 아니라 유류의 추출, 처리 또는 이송에 사용되는 장치, 저장 설비 내의 보어 머드(bore mud), 자갈 또는 모래 등의 경질 표면, 또는 다른 경질 표면으로부터, 유류, 잔사유, 다양한 종류의 연료, 탄화수소 및 기타 석유 제품을 처리하거나 채취하는데 사용될 수 있다.

배경 기술

- [0002] 다수의 석유 및 유류의 천공, 처리 및 이송 기술이 표면 또는 토양의 오염의 원인이 되므로, 경질 표면 또는 토양 유출 유류 또는 석유 제품의 세정은 중요하다. 이러한 표면의 예로써, 석유 제품의 저장 또는 이송용 탱크, 다양한 기술 공정 중에 유류와 접촉하게 되는 산업 기계, 석유 제품으로 인해 오염된 유전 장치, 철로 상의 자갈, 유류 생산으로 인해 오염된 모래, 토양 또는 대지를 들 수 있다. 통상적으로, 이러한 표면의 세정은 표면 활성 화합물, 산화제, 알칼리 또는 그 조합을 사용하여 수행된다. 또한, 스팀 처리 또는 표면 연소 등과 같은 고온 방법도 있다. 표면 및 그 오염 물질에 따라, 특정의 방법 또는 둘 이상의 방법의 조합이 사용될 수 있다. 그러나, 많은 방법들이 존재하기는 하지만, 상기의 모든 방법들에서는 어떻게든 이용되어야 할 환경에 유해한 유독 잔류물을 생산하기 때문에, 경질 표면 또는 석유 및 석유 제품을 포함하는 다양한 종류의 토양 유출 유류의 세정의 문제는 완전히 해결되지 않았다고 볼 수 있다.
- [0003] 토양 유출의 유류 또는 유류 제품의 세정용 물질로서, 당밀과 토양 1kg 당 10-40mg의 농도 범위를 갖는 표면 활성 물질로 구성되고, 당의 최종 농도가 토양 1kg 당 3-10g이 되도록 해당 양에 당밀이 도입되는 물질이 알려져 있다(러시아 특허 제2301258호, IPC C12N1/26, B09C1/10, 2005년 4월 5일).
- [0004] 또한, 토양 유출의 유류 또는 유류 제품의 세정용 물질로서, 폴리 스티렌, 폴리 프로필렌, 폴리 에틸렌, 또는 임의의 분자비를 갖고 입자 크기가 5-200 μ m인 이들의 혼성 중합체가 흡착제로 사용되는, 폴리 염화 비닐 계의 흡착제로 이루어지는 물질이 알려져 있다(러시아 특허출원 제94030825호, IPC E02B15/04, C/02F1/28, 1994년 8월 18일).
- [0005] 본 발명자들은 본원 발명의 원형으로서, 아미노기, 할로겐화제 및 하나 이상의 표면 활성 물질로 치환된 폴리머를 포함하는 산성 수용액으로 구성되는, 경질 표면 유출의 유류 또는 유류 제품 세정용 물질을 채택하였다. 바람직하게는, 치토산이 아미노기로 치환된 폴리머로 사용되고, 할로겐화제는 하이포 아염소산 나트륨이다(미국 특허 제7,229,952B2, IPC C11D3/30, C02F1/52, C02F1/56, E21B43/33, 2002년 12월 19일).
- [0006] 토양 추출의 석유 오염 물질의 세정 방법으로서, 유류 산화 박테리아의 성장을 자극하고, 또한, 토양 1kg 당 10-40 mg의 농도를 갖는 표면 활성 물질을 포함하고, 당의 농도가 토양 1kg 당 3-10 g이 되도록 해당 양에 당밀이 도입되는 당밀 함유 영양제를 오염된 토양에 도입하는 방법이 알려져 있다(러시아 특허 제2301258호, IPC C12N1/26, B09C1/10, 2005년 4월 5일).
- [0007] 탄화 수소 오염의 경질 토양을 세정하는 방법으로서, 물이 있는 경우에, 합성포로부터 선택되고 물보다 낮은 밀도를 갖는 소수성 흡착제와 해당 토양이 혼합된 물 내에 서스펜션을 형성하고, 상기 서스펜션을 저어서 상기 흡착제를 상기 혼합액으로부터 중력 분리하는 방법이 알려져 있다(미국 특허 제6,153,017A호, IPC B09C1/02, C10G1/00, 1998년 1월 29일).
- [0008] 물 또는 토양의 표면으로부터 유류 또는 유류 제품을 수확하는 방법으로서, 폴리 염화 비닐 계의 흡착제를 물 또는 토양의 표면에 분사한 후에, 유류를 회수하고, 폴리 스티렌, 폴리 프로필렌, 폴리 에틸렌, 또는 임의의 분자비를 갖고 입자 크기가 5-200 μ m인 이들의 혼성 중합체로 구성되는 흡착제를 사용하여 이러한 처리의 효과를 신장하는 방법이 알려져 있다(러시아 특허출원 제94030825, IPC E02B15/04, C02F1/28, 1994년 8월 18일).
- [0009] 표면으로부터 유류 또는 유류 제품을 닦아 내는 방법으로서, 해당 표면을 분산 폴리머 함유 복합 물질로 처리한 후에, 이미 사용한 제품을 회복 또는 이용하는 방법이 알려져 있다(러시아 특허출원 제201108189호, IPC E02B15/04, C02F1/28, C09K3/32, B01J20/32, 2011년 3월 2일). 여기에서, 상기 폴리머는 천연 또는 부타디엔 스티렌 고무의 라텍스로서, 고도로 성장된 특정 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 필러인 불활성 필러의 표면에 적용되고, 상기 폴리머를 적용하기 직전에 원료를 발포하여 생산되며, 상기 폴리머를 사용한 필러의 코팅은 0.9 atm 내지 1×10^{-4} atm의 저압 하에서 수행된다.
- [0010] 유류 또는 유류 제품에 의한 오염으로부터 경질 표면을 세정하는 방법으로서, 경질 표면에 세정액의 제트류를 발사한 후에, 오염된 세정액을 상(phase) 분리하는 방법이 알려져 있다(러시아 특허 제2500490호, IPC B08B3/08, 2012년 6월 29일). 여기에서, 상기 세정액은, 폴리 스티렌 마이크로 스피어 형태의 단분산 고체 입자의 1-15% 수분산(water dispersion) 또는 크기가 0.2-6.0 μ m인 미네랄 입자이고, 그 표면은 실리콘 표면 활성 물질에 의해 개질되고, 그로부터 형성되는 2D 막의 최대 2차원 압력은 12-18 mN/m이다. 상기 오염된 세정액의 상 분리는 전해질 수용액을 이용하여 수행된다.
- [0011] 신규의 세정 방법에 가장 근접한 방법은, 아미노기, 할로겐화제 및 적어도 하나의 표면 활성 물질로 치환된 폴리머를 포함하는 산성 수용액을 포함하는 혼화제를 사용하는 처리에 의해, 고체 표면 유출의 유류 또는 유류 제품을 세정하는 방법이다. 바람직하게는, 치토산이 아미노기로 치환된 폴리머이고, 하이포 아염소산 나트륨이

할로겐화제이다(미국 특허 제7,229,952B2, IPC C11D3/30, C02F1/52, C02F1/56, E21B43/33, 2002년 12월 19일). 이 방법이 원형으로 채택되었다.

[0012] 모든 공지의 토양 또는 경질 표면 유출의 유류 및 유류 제품의 세정 방법 및 세정용 물질에 있어서 전형적인 문제점은, 유류 제거 효율이 낮을 뿐만 아니라 시약의 소비율이 높고, 경질 표면으로부터 제거된 유류 또는 유류 제품을 세정 공정 또는 그러한 세정 조성물 중에 회복 및 재활용할 수 없다는 것이다.

[0013] 상기의 원형의 문제점은, 표면 활성 물질이 아닌 다당류의 사용으로 인해, 그 소비율이 증대하고 유류 세정 능력이 감소한다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 일군의 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 석유 또는 석유 제품을 포함하는 토양 또는 경질 표면 유출의 다양한 종류의 유류의 세정 효율을 증대시키고, 토양 또는 경질 표면 세정 공정의 환경 안정성을 향상시키며, 제거된 유류 및 표면 활성 물질의 재활용을 용이하게 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 천연 다당류와 표면 활성제의 수용액 형태의 토양 또는 경질 표면 세정용 제품으로서, 상기 천연 다당류는, 분자량이 20,000 내지 200,000 D이고 입자 크기가 50 내지 600 nm인 다당류 마이크로 겔이고, 상기 수용액 내의 상기 다당류 마이크로 겔과 상기 표면 활성제의 총 농도는 적어도 0.2 g/l이고, 상기 표면 활성제에 대한 상기 다당류 마이크로 겔의 중량비율은 10:1 내지 1:10의 범위 이내인 토양 또는 경질 표면 세정용 제품인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0016] 본 일군의 발명이 얻고자 하는 기술적 결과는, 유류 세정 특성을 향상시키고, 석유 또는 석유 제품을 포함하는 토양 또는 경질 표면 유출의 유류의 세정 공정에서 사용되는 시약의 소비율 감소시키는 동시에, 공정의 환경 안정성을 향상시키고, 토양 또는 경질 표면으로부터 제거된 유류 및 표면 활성제의 재활용을 가능하게 하는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 신규의 물질은 이하와 같다.

[0018] 천연 다당류와 표면 활성 물질의 수용액 형태의 토양 또는 경질 표면 세정용 제품. 원형과 다르게, 사용되는 천연 다당류는 분자량이 20,000-200,000 D이고 입자 크기가 50-600 μm인 다당류의 마이크로 겔이고, 수용액 내의 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제의 총 농도는 적어도 0.2 g/l이며, 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제와의 중량비율은 10:1-1:10의 범위 이내이다.

[0019] 신규의 석유 및 석유 제품을 포함하는 토양 유출의 유류의 세정 방법은 이하와 같다.

[0020] 천연 다당류와 표면 활성제의 수용액 형태의 제품을 사용하여 토양 입자를 처리한 후에, 상기 활성제와 유류 사이의 상호 작용에 의한 생성물이 회수된다. 원형과 다르게, 제1 단계는 토양을 회수하고 이를 시약에 담근다. 여기에서, 분자량이 20,000-200,000 D이고 입자 크기가 50-600 μm인 다당류의 마이크로 겔이 천연 다당류로 사용되고, 수용액 내의 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제의 총 농도는 적어도 0.2 g/l이며, 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제와의 중량비율은 10:1-1:10의 범위 이내이다.

[0021] 또한, 토양을 시약에 담그기 이전 또는 토양을 담그는 동안에, 바람직하게는 기계적으로, 입자 크기가 50 mm보다 크지 않도록 토양을 분쇄한다. 토양을 시약에 담그기 이전에 분쇄하기 위해, 웜(worm), 분쇄기, 강판, 밀(mill) 또는 기타 분쇄 기계가 사용될 수 있다. 이미 시약에 담근 토양은 젓개(stirrer), 웜(worm), 밀(mill) 또는 기타 수단에 의해 분쇄할 수 있다.

[0022] 석유 및 석유 제품을 포함하는 경질 표면 유출의 유류의 세정 방법은 이하와 같다.

[0023] 경질 표면을 천연 다당류와 표면 활성제의 수용액을 사용하여 처리한 후에, 시약과 유류의 작용에 의한 생성물을 회수한다. 원형과 다르게, 천연 다당류는 분자량이 20,000-200,000 D이고 입자 크기가 50-600 μm인 다당류

의 마이크로 겔이고, 수용액 내의 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제의 총 농도는 적어도 0.2 g/l이며, 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제와의 중량비율은 10:1-1:10의 범위 이내이다.

- [0024] 다당류 마이크로 겔은, 대전된 그룹 간의 정전기력 또는 입체 반발력으로 인해 용제 내에서 부풀어 오르고, 직경이 0.01-1 μm 인 분지 다중체 콜로이드 입자이다. 이들은 단량체의 방향성 중합, 또는 카르복시기 또는 아미노기를 갖는 합성 또는 천연 중합체의 용액의 pH 개시의 중화반응에 의해 형성된다. 본원 발명에서 사용되는 다당류 마이크로 겔은, 기타 다당류 마이크로 겔뿐만 아니라, 저 치환도 (<40%) 카르복시메틸 셀룰로오스 및 이와 지방족 아민(부틸아민, 벤실아민, 에틸디아민, 헥사메틸렌디아민)과의 염, 90-97% 디아세틸화 치토산, 카르복시기 또는 아미노기와 잔여 (<25%) 메톡실기를 갖는 펙틴 물질의 천연 다당류의 콜로이드 용액이어도 좋다. 생성물의 분자량은 20,000-200,000 D 범위이고, 다당류의 고분자(>200,000 D) 및 저분자(<20,000 D) 파생물은 본원 발명에서는 사용될 수 없다. 장시간에 걸쳐서 충분히 안정적인 다당류 마이크로 겔을 생성하기 위해, 다당류 중합체 사슬은 디카르복시산의 무수물 또는 활성 에테르, 디이소시아나화물, 디이소시아네이트, 또는 기타 교차 결합제를 이용하여 교차 결합된다. 화학적으로 교차 결합된 다당류 마이크로 겔 입자의 직경은, 바람직하게는, 50-600 nm의 범위 이내이다. 본 일군의 발명에서 사용된 다당류 마이크로 겔은 화학적 교차 결합의 물리적 결합에 의해 생산될 수 있다. 실험에 의해, 수용액 내의 다당류 마이크로 겔의 최저 농도는 적어도 0.025 g/l이고, 바람직하게는, 적어도 0.1 g/l임이 증명되었다. 농도가 높을 수록 효과가 크지만, 그 소비도 많아진다. 사용 용액의 점도의 증가는 방지하기 위해, 10 g/l 이하의 다당류 마이크로 겔 농도가 좋다. 점도가 증가하면, 용액이 처리 물질의 공극에 침투하는데 있어서 부정적인 효과가 발생하고, 세정 능력의 저하를 초래한다.
- [0025] 다당류 마이크로 겔은 계면과 강한 친화도를 갖는다. 이들은 토양, 금속, 규산염, 플라스틱 및 기타 물질 등의 고체의 표면에 단분자층을 형성한다. 또한, 이들은 유기 용제(벤젠, 톨루엔, 염화 탄화 수소), 석유, 석유 제품, 식물성 및 동물성 유류 및 지방을 캡슐화할 수 있다.
- [0026] 본 일군의 발명에서 사용되는 표면 활성제는 다양한(산업에서 사용되는) 비이온(nonionic), 음이온 또는 양이온 표면 활성제이다. 본 일군의 발명에서 사용되는 표면 활성제는 다당류 마이크로 겔과의 작용이 불용성 석출물을 생성하지 않는 방식으로 선택되었다. 카르복시메틸 셀룰로오스 계 마이크로 겔 또는 카르복시기를 포함하는 펙틴 계 마이크로 겔과 결합하여, 음이온 표면 활성제를 사용하는 것이 가장 좋다. 치토산 계 또는 아미노기를 포함하는 펙틴 계 마이크로 겔의 경우에는, 양이온 표면 활성제가 바람직하다. 사용되는 용액 내의 표면 활성제의 최저 농도는 피처리 표면 또는 토양의 입자 상의 상(phase) 경계면에서의 표면 장력의 실질적 감소를 보장할 수 있어야 한다. 실험에 따르면, 대부분의 표면 활성제가 적어도 0.025 g/l의 농도에서 이러한 결과에 도달했고, 가장 좋은 결과는 적어도 0.1 g/l의 농도에서 얻을 수 있었다. 농도가 높을 수록 비합리적으로 높은 소비량을 초래하므로, 용액 내의 표면 활성제의 농도는 50 g/l를 초과하지 않아야 한다.
- [0027] 표면 활성제로 사용될 수 있는 물질은, 라우릴 황산염 나트륨 및 기타 황화 지방 알코올, 나트륨 스테아르산염 및 기타 지방산의 염, 염화 세틸피리디늄 및 기타 4차 염, 폴리에틸렌 글리콜 아세틸 에테르, 당, 폐놀이다.
- [0028] 수용액 내의 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제의 총 농도는, 바람직하게는, 적어도 0.2 g/l이어야 한다. 이는 유류 제거의 유효성을 향상시킨다.
- [0029] 수용액 내의 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제와의 중량비율은 10:1 내지 1:10의 범위 이내이어야 한다. 이 비율의 하한은, 마이크로 겔의 과잉은 유구(oil drops)의 이동도를 감소시켜서, 다공질체, 예를 들면, 토양 입자로부터의 제거를 불가능하게 만들기 때문에 선택된다. 이 비율의 상한은, 표면 활성제가 과잉으로 존재하면 경질 표면이나 토양 입자의 실질적인 2차 오염을 초래하기 때문에 선택된다.
- [0030] 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제의 혼합물은 안정적인 기포를 형성하므로, 경질 표면 또는 토양 입자의 표면에 적용하는 것이 용이하다. 표면에 용액이 확산되면, 표면이 친수성이 되고 유구가 제거된다. 결국, 다당류 마이크로 겔과 표면 활성제의 혼합물의 사용에 의해 시너지 효과가 발생한다. 표면 활성제는 상(phase)의 계면과 높은 친화도를 갖고, 물/유류의 계면에서의 표면 장력을 감소시킨다. 한편, 다당류 마이크로 겔은 유류와 높은 친화도를 가지므로, 표면에 점막을 생성한다. 한편, 이러한 공정들은 경질 표면과 토양 입자로부터 분리될 수 있는 안정적인 유구를 생성한다. 다당류 마이크로 겔의 적용은, 특히, 다공질 기관에서 유구의 이동도를 감소시키는 막을 생성하기 때문에, 다당류 마이크로 겔을 단독으로 또는 표면 활성제를 단독으로 사용하는 것보다 덜 효과적이다. 한편, 다당류 마이크로 겔을 사용하지 않고 표면 활성제를 적용하면, 기관 상의 유류의 2차 석출로 인해, 그 소비량이 높아진다.
- [0031] 토양 또는 경질 표면 유출의 유류의 세정에 사용되는 유류 세정 제품의 유류 제거 특성의 향상 및 그 구체적인

소비량의 감소는, 석유 및 석유 제품을 포화하는 토양 또는 경질 표면 유출의 유류의 세정의 유효성을 향상시킨다.

[0032] 본원 발명에서 모든 방법에서 사용되는 시약은 수용액 또는 기포의 형태로, 수동으로 또는 전용 장치(호스 노즐 또는 분사기)를 사용하여, 토양 입자의 표면 또는 경질 표면에 적용된다. 유구는 용액의 표면까지 떠올라서 용액의 흐름에 의해 운반된다. 유류 유제의 물로부터의 분리는, 침전 또는 원심 분리 등의 임의의 유용한 방법을 사용하여 행해진다. 유류의 회복은, 유제의 파괴, 반대 신호의 중합체(예를 들면, 카르복시기를 포함하는 마이크로 겔의 경우에는 폴리 아민 또는 아미노기를 포함하는 마이크로 겔의 경우에는 다중산(polyacid))의 첨가에 의해 수행된다. 어떤 경우에는, 침전은 알루미늄이나 칼슘 염 등의 반대 신호를 다중 유발하여 수행된다. 유제가 파괴되면, 유제 내의 시약/유류의 비율에 따라, 침전, 원심 분리 또는 겔의 막을 기계적으로 찢는 것에 의해 유류가 분리된다. 따라서, 석유 및 석유 제품을 포함하는 유류로부터 토양 또는 경질 표면을 세정하기 위한 본 일군의 발명은, 토양 또는 경질 표면으로부터 제거된 표면 활성제와 유류의 재활용을 보장할 수 있고, 토양 또는 경질 표면의 세정을 환경적으로 보다 안정적으로 만들 수 있다.

[0033] 본 일군의 발명과 기존의 방법과의 비교를 통해, 본 일군의 발명이 소위 "발명의 신규성"의 기준을 충족시키고 있음을 증명한다.

[0034] 기존에는, 유류로부터 경질 표면 또는 토양을 세정하는 방법에서 다당류 마이크로 겔 또는 표면 활성제와의 혼합물 중의 어느 것도 사용되지 않았다. 표면 활성제를 다당류 마이크로 겔과 결합하여 사용하는 것에 의해 피처리 표면이 방수 처리되고 동시에 유류는 캡슐화 되므로, 세정을 보다 효과적으로 할 수 있다.

[0035] 상술한 바는, 본 일군의 발명이 소위 "진보성"의 기준을 충족시키고 있음을 시사한다.

[0036] 본 일군의 발명은, 공지 수단 및 동작을 이용하여, 현실의 조건 하에서 사용될 수 있다. 이는 본 일군의 발명이 소위 "진보성"의 기준을 충족시키고 있음을 증명한다.

[0037] 본 일군의 발명은 이하의 구체적인 실시예를 들어 설명될 수 있다.

[0038] (본원 발명에 따른) 실시예 1

[0039] 치토산 계 물리적 결합 마이크로 겔과 양이온 표면 활성제의 혼합물을 포함하는 용액을 사용하여, 잔사유를 스틸 탱크의 표면으로부터 제거한다.

[0040] 95% 디아세틸화 수준 및 60,000-100,000 D의 분자량을 갖는 치토산(1 g)을 0.01 M의 염산 1 l에 용해시켰다. 상기 용액이 pH=7.5가 될 때까지, 0.5 M의 수산화 나트륨 용액을 첨가했다. 양이온 표면 활성제인 염화 세틸피리디늄(5 g/l)를 상기 치토산 마이크로 겔의 서스펜션에 도입하고, 결과 용액을 스틸 탱크의 내벽으로부터 잔사유를 제거하는데 사용했다. 25 l 용량의 스틸 탱크가 유류 제품의 저장에 사용된다.

[0041] 상기 용액 0.5 l를 스틸 탱크에 도입하고 활발하게 저었다. 다당류 마이크로 겔 입자의 단분자층이 피처리 표면 상에 형성되었고, 다당류 마이크로 겔이 유류/물의 경계에 석출되었고, 유구가 상기 용액의 표면까지 떠올라서 용액의 흐름에 의해 운반되었다. 유류 유제를 회복하기 위해, 5% 용액의 폴리아크릴산을 첨가했고, 형성된 석출물을 여과 및 제거하고 압축기에서 짜내어 잔사유를 추출했다. 이때, 표면 활성제의 수용액은 탱크에 그대로 두었다. 잔사유 추출의 유효성(경질 표면에 적용된 원래의 생성물에 대한 최종 생성물의 양의 비율)은 98%였다.

[0042] (본원 발명에 따른) 실시예2

[0043] 물의 표면 상의 원유의 유출물을, 카르복시메틸 셀룰로오스 염을 기초로 하는 물리적 결합의 마이크로 겔과 양이온 표면 활성제의 용액을 사용하여 제거하였다.

[0044] 25-30%의 카르복시메틸기 치환 수준 및 30,000-50,000 D의 분자량을 갖는 카르복시메틸 셀룰로오스의 나트륨 염(20 g)을 1 l의 물에 용해시켰다. 이 용액에 산성 반응이 pH=3-4가 될 때까지 염산의 농용액을 첨가했다. 이러한 2 질량% 농도의 카르복시메틸 셀룰로오스의 용액을 물로 열 배로 희석한 후, 50 g의 음이온 표면 활성제(라우릴 황산염 나트륨)를 첨가했고, 그 결과 용액을 토양 추출의 유류를 세정하는데 사용했다. 토양의 표면층을 제거하였고, 측정된 입자가 5 mm보다 작아질 때까지 분쇄하였다. 80°C로 예열한 용액을 상기 분쇄된 토양 위에 부었다. 다당류 마이크로 겔의 단분자층이 세정할 표면 상에 형성된 후, 다당류 마이크로 겔이 유류/물의 경계에 석출되었다. 유구는 상기 용액의 표면까지 떠올랐다. 유구가 포함된 상기 용액의 최상층을 쏟아 버리고 재활용되도록 넘겨 주었다. 유류 유제를 재활용하기 위해, 5% 용액의 폴리헥사메틸렌구아니딘을 첨가했고, 석

출물을 여과 및 제거하고 압축기에서 짜내어 잔사유를 추출했다. 유류 추출의 효율은 72%였다. 이후, 표면 활성제의 잔여 용액을 재활용할 수 있었다.

[0045] (본원 발명에 따른) 실시예 3

[0046] 화학적 결합의 펙틴 계 마이크로 겔과 비이온 표면 활성제의 용액을 이용하여, 모래 표면으로부터 톨루엔을 제거.

[0047] 1-5%의 메톡시화 수준과 40,000-100,000 D의 분자량을 갖는 펙틴(5 g)을 1 l의 수산화 나트륨 용액(2 g/l)에 용해시켰다. 이 용액에 2 g의 벤질아민의 염산염과 200 mg의 디-이소시아노프로필피페라진을 첨가했다. 이들이 완전히 용해되었을 때, 3 ml의 포르말린을 상기 용액에 첨가했고, 계속해서 활발하게 저어주면서 2시간 동안 두었다. 이후, 15 g의 비-이오노겐 표면 활성제(옥시에틸화 페놀 이계괄 S0520)를 첨가하기 전에, 0.5 %농도의 이 용액을 pH 7로 산성화시켰다. 이후, 이 용액을 모래 추출의 톨루엔을 세정하는데 사용하였다. 이는, 상기 용액을 오염된 모래 위에 붓고, 활발하게 계속하여 5분 동안 젓고 나서, 이를 여과 및 제거하고 회복 공정으로 보냄으로써, 달성하였다. 피처리 표면 상에 다당류 마이크로 겔 입자의 단분자층이 형성되었고, 다당류 마이크로 겔이 유류/물의 경계 상에 석출되었다. 유구는 상기 용액의 표면까지 떠올랐고, 미세한 발의 체를 사용하여 제거되었다. 유류 유제는 1% 용액의 염화 칼슘 용액을 첨가하여 회복하였다. 석출물은 여과 및 제거하고 압축기에서 짜내어 톨루엔을 추출했다. 톨루엔 추출의 효율은 88%였다. 이후, 잔여 용액은 재활용에 적합하였다.

[0048] (본원 발명에 따른) 실시예 4

[0049] 물리적 결합의 펙틴 계 마이크로 겔과 음이온 표면 활성제의 용액을 이용하여, 토양의 표면으로부터 평지씨유를 기초로 하는 디젤유를 제거.

[0050] 25-40%의 치환 수준과 40,000-100,000 D의 분자량을 갖는 펙틴 하이드라지드(20 g)를 1 l의 수산화 나트륨(5 g/l)에 용해시켰다. 이 용액에 스테아르산 나트륨 형태의 2 g의 음이온 표면 활성제를 첨가했다. 이 용액을 평지씨유를 기초로 하는 토양 추출의 디젤유를 세정하는데 사용하였다. 토양의 최상층을 입자의 크기가 5 mm보다 작아지도록 분쇄했고, 이 용액을 상온에서 모래 위에 붓고, 20분 동안 활발하게 젓고, 여과하여 재활용에 사용하였다. 젓기는, 피처리 표면 상의 유류/물의 경계에 다당류 마이크로 겔 입자의 단분자층을 형성하는 것과 함께 수행되었다. 유구는 상기 용액의 표면까지 떠올라서 재활용을 위해 걷어 내어졌다. 유류 유제의 재활용은 1% 염화 칼슘 용액을 유제에 도입하는 것을 포함했고, 이후에 석출물을 여과 및 제거하고 압축기에서 짜내어 디젤 연료를 추출했다. 디젤 연료 추출의 효율은 82%였다. 이후, 표면 활성제의 잔여 용액은 재활용에 적합하였다.

[0051] 본 일군의 발명은, 석유 및 석유 제품을 포함하는 경질 표면 또는 토양 추출의 유류를 세정할 수 있고, 시약의 구체적인 소비량을 감소시킬 수 있다. 또한, 세정 공정의 환경적인 안정성을 향상시킬 수 있고, 표면 활성제뿐만 아니라 토양 또는 경질 표면으로부터 제거된 유류의 재활용을 용이하게 할 수 있다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 1항,6항,8항 각 3,5,4번째줄

【변경전】

D

【변경후】

Da

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 10,11,12항 청구항 말미

【변경전】

경질 표면 세정 방법.

【변경후】

경질 표면의 세정 방법.

【식권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 8항 2번째줄

【변경전】

상기 시약과

【변경후】

상기 수용액과