

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:
10 мая 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Номер международной публикации:
WO 02/36713 A2

- (51) Международная патентная классификация⁷: C10G (74) Агент: ВАСИЛЬЕВА Галина С. 193168; Санкт-Петербург, а/я 121 (RU) [VASSYLIEVA, Galina S., St..Petersburg(RU)].
- (21) Номер международной заявки: PCT/RU01/00457
- (22) Дата международной подачи: 30 октября 2001 (30.10.2001) (81) Указанные государства (национально): AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN.
- (25) Язык подачи: русский
- (26) Язык публикации: русский
- (30) Данные о приоритете: 2000127651 31 октября 2000 (31.10.2000) RU (84) Указанные государства (регионально): ARIPO патент (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Заявители (для всех указанных государств, кроме (US): ПЕЧЕРСКИХ Павел Борисович [RU/RU]; 198320 Санкт-Петербург, ул. Стахановская, д. 15, кв. 1 (RU) [PECHERSKIKH, Pavel Borisovich, St.Petersburg (RU)]. МИР-ХАЙДАРОВ Ренар Раульевич [RU/RU]; 420000 Казань, ул. Качалова, д. 84 (RU) [MIR-KHAIDAROV, Renar Raullevich, Kazan (RU)].
- (72) Изобретатель; и
- (75) Изобретатель/Заявитель (только для (US): БОЛКУНОВ Олег Алексеевич [RU/RU]; 197349 Санкт-Петербург, пр. Сизова, д. 34/18 кв. 119 (RU) [BOLKUNOV, Oleg Alekseevich, St.Petersburg (RU)].
- Опубликована
Без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получении отчёта.
- В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.

(54) Title: MECHANICAL AND THERMOCHEMICAL METHOD FOR REMOVING HYDROCARBON POLLUTANTS FROM OBJECTS

(54) Название изобретения: СПОСОБ МЕХАНОТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОБЪЕКТОВ ОТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

(57) Abstract: The inventive mechanical and thermochemical method for removing hydrocarbon pollutants from objects relates to a cleaning of objects from the hydrocarbon pollutants such as petroleum products, lubricants, greases and oils and can be used for cleaning transport and technological reservoirs, parts and assemblies of machine and the soil. Said method consists of a stage in which the object is cleaned and a stage in which a cleaning agent is retrieved. The cleaning of the object is carried out in three following stages: in the first stage, a sampling of pollutants and analysis thereof is performed prior to cleaning, technological cleaning parameters being chosen. In the second stage, a thermal preparation of the cleaning agent is carried out, the cleaning agent is pressure fed for mechanical removal of surface impurities and afterwards, the cleaned object is treated with said cleaning agent. In the third stage of the retrieval of the cleaning agent, the produced mixture is divided into an organic phase, an aqueous phase and solid impurities. The content of components in the cleaning agent is checked and the concentration thereof is corrected in order to obtain required values are carried out prior to the return of the agent to the cleaning cycle.

[Продолжение на след. странице]



WO 02/36713 A2



(57) Реферат:

Способ механотермохимической очистки объектов от углеводородных загрязнений относится к очистке объектов от углеводородных загрязнений, таких как нефтепродукты, смазки, жиры и масла и может быть использован для мойки транспортных и технологических емкостей, деталей и узлов механизмов, грунта. Способ включает стадию отмывки объекта и стадию регенерации моющего раствора, и отличается тем, что очистка объектов осуществляется в три стадии: на первой стадии перед отмывкой объекта проводят отбор проб загрязнений, их анализ и выбор технологических параметров очистки, на второй стадии проводят термоподготовку раствора моющего средства, подачу его под давлением для обеспечения механической зачистки от поверхностных загрязнений и последующую обработку очищаемого объекта моющим раствором, на третьей стадии регенерации моющего раствора проводят разделение образовавшейся смеси на три фазы: органическую, водную и твердые примеси с последующим контролем содержания компонентов в растворе и корректировкой их концентрации до требуемых значений перед возвратом в цикл очистки.

СПОСОБ МЕХАНОТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОБЪЕКТОВ ОТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ.

Способ относится к очистке объектов от углеводородных загрязнений,
5 таких как нефтепродукты, смазки, жиры и масла и может быть использован,
например, для мойки транспортных и технологических емкостей, деталей и узлов
механизмов, грунта.

Известен способ термохимической очистки емкостей от нефтепродуктов
по патенту РФ № 2106211, В 08 В 9/08, в котором очистка осуществляется с
10 помощью смеси органических растворителей, причем в качестве смеси
органических растворителей используют водный раствор азотсодержащей соли-
восстановителя и азот-содержащей соли-окислителя, полученную при этом
масляную фазу удаляют введением достаточного количества промышленной
воды.

15 Рассматриваемый способ позволяет эффективно удалять масляно-жировые
загрязнения с поверхности емкостей, однако использование двух жидкостей для
очистки усложняет технологический процесс, одноразовое использование
растворителей не позволяет его вести по замкнутому циклу и приводит к
загрязнению окружающей среды.

20 Известен «Способ очистки поверхности от углеводородных загрязнений»,
патент РФ №2135304, В 08 В 3/08, БИ № 24, 27.08.1999, который выбран
авторами за прототип.

В данном способе очистку поверхности осуществляют по замкнутому
циклу водным раствором моющего средства, способным эмульгировать
25 углеводородные загрязнения. Стадия регенерации моющего раствора
осуществляется путем фазового разделения эмульсии с последующим отделением

органической фазы и возвратом водной фазы в цикл очистки. В качестве моющего раствора используют раствор, образующий неустойчивую эмульсию с углеводородными загрязнениями, содержащий полиэлектролит и моющие добавки, фазовое разделение эмульсии осуществляют путем гравитационного отстоя при этом в процессе очистки обеспечивают объемное соотношение органических загрязнений и моющего раствора не менее чем 1 к 2.

В указанном способе обеспечивается высокая степень очистки поверхности и возможность повторного использования моющего раствора после деэмульгирования, однако, эта технология не эффективна, поскольку при ее реализации не учитывается характер загрязнения объектов отмывки, из загрязненной моющей жидкости не выводятся механические примеси, попавшие туда во время отмывки, не контролируется активность моющего раствора при его возврате в цикл очистки, что снижает стабильность процесса, а также не используется возможность интенсификации процесса отмывки за счет термоподготовки раствора.

Задачей предлагаемого способа является повышение качества очистки, стабильности процесса очистки, уменьшение его длительности.

Сущность изобретения заключается в следующем: способ механотермохимической очистки объектов от углеводородных загрязнений по замкнутому циклу водным раствором моющего средства, образующим неустойчивую эмульсию с углеводородными загрязнениями, включающий стадию отмывки объекта и стадию регенерации моющего раствора путем фазового разделения эмульсии с последующим разделением фаз и возвращением водного моющего раствора в цикл очистки, отличающийся тем, что в качестве моющего вещества используют вещество на основе модифицированной натриевой соли полиакриловой кислоты, очистку объектов осуществляют в три стадии, причем на первой стадии перед очисткой объекта проводят отбор проб загрязнений, устанавливают их характер и количество, в зависимости от чего осуществляют выбор технологических параметров очистки, на второй стадии очистки объекта проводят термоподготовку моющего раствора при температуре 45 – 55 °С, подачу

его под давлением 1.0-1.5 МПа с помощью моющей установки для обеспечения механической зачистки от поверхностных загрязнений и последующую обработку очищаемого объекта моющим раствором в зависимости от характера загрязнений в течение 5-30 мин; на третьей стадии регенерации моющего раствора проводят
5 разделение образовавшейся смеси на три фазы: органическую, водную и твердые примеси с последующим контролем содержания компонентов в растворе и корректировкой их концентрации в автоматическом режиме по линейному закону до требуемых значений перед возвратом в цикл очистки.

- 10 Дополнительное отличие - разделение образовавшейся смеси осуществляют в три стадии, причем на первой стадии используют грязеуловитель, на второй – гравитационный отстойник, а на третьей – сепаратор-маслоотделитель коалесцентный.

Использование в предлагаемом способе трехстадийной технологии
15 отмывки позволит дифференцировать процесс отмывки для разных объектов, оптимизировать его за счет использования предварительно полученной информации о характере и количестве загрязнений и применить на последующих стадиях рационально подобранные параметры отмывки, что позволит снизить производственные затраты. Используемые параметры термоподготовки раствора
20 позволяют повысить эффективность его моющего действия и в то же время не способствуют повышению активности гидрофобных компонентов загрязнений. Разделение раствора на три фазы позволяет утилизировать органическую фазу (нефть, нефтепродукты), выделить снижающие эффективность очистки механические примеси и организовать рециклирование моющего раствора.
25 Механические примеси, находящиеся в моющем растворе вызывают забивание струеобразующих насадок, износ деталей перекачивающих насосов, повторное загрязнение обмываемых объектов, перерасход тепла на подогрев раствора на 20-40% из-за образования отложений на трубах теплообменников. Для обеспечения стабильности процесса необходимо постоянно контролировать моющую
30 активность раствора для чего ведется постоянный или периодический контроль

концентрации компонентов моющего раствора и ее корректировка до требуемых значений. Таким образом, синхронизация действия физико-химических, механических и термических факторов, использование аддитивных и синергетических эффектов в моющем действии позволит повысить
5 эффективность этого процесса.

В качестве моющего средства может быть использовано, например, моющее средство на основе модифицированной натриевой соли полиакриловой кислоты. (УБОН-Д)

Способ осуществляют следующим образом.

10 Для очистки поверхности от углеводородных загрязнений используют раствор моющего средства образующего агрегативно и седиментационно неустойчивую эмульсию с углеводородными загрязнениями.

Перед началом процесса очистки оценивают аналитически или эвристически характер и количество загрязнений, подлежащих удалению с
15 объекта. Массу остатка определяли путем измерения ширины полосы остатка у одного из торцов и у сливного прибора цистерны и рассчитывали остаток по формуле:

$$V = \frac{R^2 L}{2} \left(\left(\varphi_1 + \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2} \right) + \frac{\cos \varphi_2 - \cos \varphi_1}{\varphi_2 - \varphi_1} \right),$$

где R – радиус котла цистерны, м; L – длина цилиндрической части котла
20 цистерны, м; φ_1 , φ_2 – центральные углы, охватывающие дуги сегментов, заполненных мазутом, в сечениях соответственно у торца цистерны и сливного прибора, град.

Марку мазута определяли по температуре застывания и вязкости.

Степень полимеризованности нефтепродуктов на поверхности определяли
25 по зависимости концентрации нефтепродукта, содержащегося в вытекающей из цистерны промывной жидкости от продолжительности промывки (τ). На основании этой информации, используя эмпирическую базу данных (фрагмент представлен в таблице 1), определяют требуемое количество и температуру моющего раствора, концентрацию компонентов в нем, его расход (или давление)

при подаче на объект посредством моечной установки.

Таблица 1. Эмпирические данные по очистке цистерн.

№	Тип цистерны	Масса остатка, т	Условия обработки цистерн				Марка мазута	τ, мин.
			Давление раствора, МПа	Температура раствора, °С	температура наружного воздуха, °С	Цикл обработки, мин.		
1	25А	0,06	0,9	50	-3	45	40	17
2	62	0,07	1,1	50	-3	22	100	14
3	62	0,08	0,75	48	-3	70	100	7
4	53	0,10	1,0	50	0	20	40	19
5	25	0,10	0,8	47	0	28	40	11
6	53	0,12	0,8	47	0	21	40	13
7	62	0,16	0,85	50	0	32	40	27
8	15	0,21	1,0	42	-1	34	40	30
9	25	0,22	0,9	55	-1	41	40	30
10	53	0,26	0,8	50	-1	30	100	5
11	25	0,37	1,05	55	-1	18	40	-
12	25	0,37	1,05	55	-1	38	40	22
13	25	0,44	0,8	50	-1	68	40	24
14	25	0,62	0,9	50	-3	19	40	-
15	14	0,80	0,9	55	0	53	40	30
16	15	0,80	1,0	55	0	61	40	29
17	16	0,80	0,8	50	-1	59	40	24
18	25	1,68	0,9	42	-1	67	40	27
19	15	1,71	0,8	50	-1	38	40	30
20	20	1,71	0,9	44	-1	64	40	30

5

Эти параметры реализуют на второй стадии отмывки при подаче моющего раствора на объект.

10 Раствор с эмульгированными в нем органическими веществами и механическими примесями отводят в отстойник. В нем под действием гравитационных сил происходит разделение загрязненной жидкой композиции на три фазы - органическую, водную и механические примеси.

Процесс гравитационного разделения может быть при необходимости

интенсифицирован за счет использования соответствующего оборудования (например, гидроциклона или сепаратора). Далее подлежащий регенерации водный раствор моющего средства транспортируется в накопительный бак, где после проведения соответствующих анализов проводится корректировка содержания в нем компонентов и при необходимости он направляется вновь в цикл отмывки.

Концентрацию раствора ТМС определяют по его общей щелочности методом титрования соляной кислотой с индикатором метилоранжем. Для этого 25 мл профильтрованного раствора ТМС «УБОН-Д» отбирают пипеткой или мерной колбой в коническую колбу на 250 мл, добавляют 3-4 капли индикатора метилоранжа и титруют 1N раствором HCl до появления розовооранжевой окраски.

Общую щелочность (X) в % вычисляют по формуле:

$$X = (0,053 \times A \times K \times 100) / 25,$$

где 0,053 - титр 1N раствора HCl по Na₂CO₃ ;

K - поправка к 1N раствору HCl

A - количество 1N раствора HCl, израсходованное на титрование, мл

25 - количество раствора, взятое для анализа, мл

20

Таблица 2. Значения общей щелочности и плотности раствора ТМС «УБОН-Д» при разных концентрациях.

Концентрация раствора ТМС «УБОН-Д», % мас.	Плотность раствора при 20 °С, г/см ³	Общая щелочность раствора, %
1.5	1.012	1.3
2.0	1.018	1.6
2.5	1.024	2.0
3.0	1.029	2.6
3.5	1.034	3.1

25

Шлам из нижней части отстойника периодически удаляется посредством гидроэлеватора.

Примеры осуществления способа.

Пример 1.

Очищали внутреннюю поверхность железнодорожной цистерны, загрязненную мазутом.

5 Для очистки использовали раствор средства УБОН-Д.

Объем мазута составлял 1,5-2 м³.

Марка мазута –100.

Температура внутри котла

10 Для отмывки использовали 8 м³ раствора УБОН-Д с концентрацией , температура раствора 45°C, давление подачи в моющую машину .

Длительность цикла составила 16 минут.

Регенерированный раствор собирали в буферной емкости для обработки следующей цистерны.

15 Исследования собранного в накопителе нефтепродукта показали, что он соответствует требованиям нормативных документов и может быть использован по назначению.

20

25

30

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ механотермохимической очистки объектов от углеводородных загрязнений по замкнутому циклу водным раствором моющего средства, образующим неустойчивую эмульсию с углеводородными загрязнениями, включающий стадию отмывки объекта и стадию регенерации моющего раствора путем фазового разделения эмульсии с последующим разделением фаз и возвращением водного моющего раствора в цикл очистки, отличающийся тем, что в качестве моющего вещества используют вещество на основе модифицированной натриевой соли полиакриловой кислоты, очистку объектов осуществляют в три стадии, причем на первой стадии перед очисткой объекта проводят отбор проб загрязнений, устанавливают их характер и количество, в зависимости от чего осуществляют выбор технологических параметров очистки, на второй стадии очистки объекта проводят термоподготовку моющего раствора при температуре 45 – 55 °С, подачу его под давлением 1.0-1.5 МПа с помощью моющей установки для обеспечения механической зачистки от поверхностных загрязнений и последующую обработку очищаемого объекта моющим раствором в зависимости от характера загрязнений в течение 5-30 мин; на третьей стадии регенерации моющего раствора проводят разделение образовавшейся смеси на три фазы: органическую, водную и твердые примеси с последующим контролем содержания компонентов в растворе и корректировкой их концентрации в автоматическом режиме по линейному закону до требуемых значений перед возвратом в цикл очистки.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что разделение образовавшейся смеси осуществляют в три стадии, на первой стадии используют грязеуловитель, на второй – гравитационный отстойник, а на третьей – сепаратор-маслоотделитель коалесцентный.