

ÖZET

PETROL SIZINTILARINA YÖNELİK DAĞITICI OLARAK VEYA SUBSTRATLARDAN PETROLÜN ÇIKARILMASINI GELİŞTİRMEK ÜZERE YÜZEY YIKAMA AJANI OLARAK KULLANIM İÇİN TEMİZLEME BİLEŞİMİ

5

Mevcut buluş, petrolün dağıtılmasında veya petrol ile kontamine olmuş substratların yıkanmasında etkili olan konsantre, geliştirilmiş bir formülasyonu açıklar, söz konusu formülasyon, kimyasal sürfaktanların, bir glikol, bir glikol eter, su ve bir inorganik alkali metal halojenür içeren bir solvent sisteminin bir karışımını içerir.

İSTEMLER :

1. Bir bileşim olup, özelliği aşağıdaki unsurları içermesidir;

5

(a) bir C₆-C₁₄ alkilpoliglikozit (APG);

(b) propilen glikol, etilen glikol, etilen glikol monobütül eter, etilen glikol monoetil eter ve su içeren gruptan seçilen en az bir solventi içeren bir solvent sistemi; burada solvent sisteminin sudan oluşması durumunda, en az bir alkali metal halojenür de solüsyonda mevcut olur;

10

(c) alkol molü başına (C₉-11 etoksillenmiş alkol 4-6EO) 4EO-6EO Etilen Oksit molüne sahip bir dar aralıklı C₉-C₁₁ etoksillenmiş alkol;

(d) triester molü başına, 20 ila 100 etilen oksit birimine sahip, bir hidrojene bitkisel yağa bir polioksietilen (PEG: PoliEtilenGlikol olarak da adlandırılan) eklentisi, burada söz konusu bitkisel yağ hint yağıdır.

15

bileşimin deniz suyu veya tatlı suda söz konusu sızan petrol ile temas etmesini içermesidir.

(a) C ₆ -C ₁₄ alkilpoliglikozit (APG)	5-20
(b1) propilen glikol	0-50
(b2) etilen glikol monobütül eter	0-20
(b3) su	5-80
(b4) alkali metal halojenür	0-15
(c) C ₉ -C ₁₁ etoksillenmiş alkol 4-6EO	5-20

burada alkali metal halojenür, solvent sisteminin yalnızca sudan oluşması durumunda solüsyonda mevcuttur.

(iv) oleofil materyal ile absorpsiyon veya sıyırma veya diğer mekanik veya fiziko-kimyasal atık su işlemleri yoluyla su kütlesinin yüzeyinden petrol ve sürfaktan filmleri veya lenslerinin çıkarılması.

TARIFNAME

Dağıtıcılar ayrıca, düzgün bir şekilde dağıtılan emülsifiye formdaki kaldırılmış petrolü alıcı su kütlelerine salmak üzere, petrol bulaşan yüzeyleri temizlemek üzere etkili bir şekilde kullanılabilir. Ancak, petrolün geri kazanımını sağlamadığı ve temizleme sonrasında petrolün dağıtılmasının sahil kenarındaki çevreye petrolü geri getirdiği varsayımına dayanarak 5 dağıtıcıların kullanımı ile ilgili büyük bir endişe ve itiraz mevcuttur. Bu varsayımın geçerli olabilme ihtimaline rağmen, kayaları ve sahillerin temizlenmesinde kimyasal olmayan prosedürlerin, emek-yoğun, fiziksel açıdan çevreyi tahrip edici ve çok az etkili olduğu bulunmuştur.

10 Yüzey temizleyicileri veya sahil temizleme ajanları olarak da adlandırılan yüzey yıkama ajanlarının, duvarlar ve diğer yapılarda kullanılması amaçlanır. Bunlar, su içinde petrolerin emülsifiye edilmesini artırması açısından dağıtıcılara benzemektedir, ancak bunlar, petrol damlacıklarının kaynaşımını veya yeniden bir araya gelmesini önlemez. Bunlar, yükseltme ve 15 sıyırma işlemleri yoluyla mekanik olarak çıkarılabileceği şekilde petrolün yeniden yüzeye çıkmasına olanak sağlar. Bu nedenle substratlardan temizlenen petrol ortadan kaldırılabilir ve başka bir kontaminasyon meydana gelmez.

EP1570155B1 patenti, aköz bir sürfaktan bileşimi kullanılarak petrol kuyusu deliklerinin temizlenmesine yönelik bir prosesi açıklar ve US5753127A patenti, sızan petrol ve yakıtların 20 dağıtılmasına yönelik bileşimleri ve yöntemleri açıklar.

Mevcut buluşun amacı, bir tankerden, sahil sondaj kulesinden veya su altı boru hattından olduğu gibi bir su kütlelerine (deniz suyu veya tatlı su) kaza sonucu petrol salınması durumunda, dağıtıcı veya yüzey temizleyici olarak kullanılabilen geliştirilmiş, çevre dostu 25 veya en azından alternatif bir sürfaktanların temizleme formülasyonu sağlanmasıdır.

BULUŞUN KISA AÇIKLAMASI

durumunda formülasyon, spesifik su içinde yağ emülsifiye edici sürfaktan bulundurmaz ve çıkarılan petrolün stabil bir dağılımını veya stabil bir emülsiyonunu sağlayamayacaktır.

Detaylı olarak mevcut buluşun ana fikri, aşağıdaki unsurları içeren bir bileşimdir:

- 5 (a) a C₆-C₁₄ alkilpoliglükozit (APG);
(b) propilen glikol, etilen glikol, etilen glikol monobütül eter, etilen glikol monoetil eter ve su içeren gruptan seçilen en az bir solventi içeren bir solvent sistemi; burada solvent sisteminin sudan oluşması durumunda, en az bir alkali metal halojenür de solüsyonda mevcut olur;
- 10 (c) alkol molü başına (C₉-11 etoksillenmiş alkol 4-6EO) 4EO-6EO Etilen Oksit molüne sahip bir dar aralıklı C₉-C₁₁ etoksillenmiş alkol; ayrıca isteğe bağlı olarak aşağıdaki unsuru içerir
(d) triester molü başına, 20 ila 100 etilen oksit birimine sahip, bir hidrojene bitkisel yağa bir polioksietilen (PEG: PoliEtilenGlikol olarak da adlandırılan) eklentisi.
- 15 Yukarıda açıklanan bileşim, dağıtıcı veya yüzey temizleyici olarak faydalı ve yüksek performanslıdır.

- (c) etoksillenmiş alkol ve (d) polioksietilen eklentisi olmak üzere her iki bileşen mevcut olduğunda, bileşim, *dağıtıcı* olarak daha etkili bir şekilde kullanılabilir; veya bileşenin (d) olmaması durumunda bileşim, *yüzey temizleyici* olarak daha etkin bir şekilde kullanılabilir.
- 20

Dağıtıcı formülasyonu, hem tuzlu suda hem de tatlı suda sızan petrolün dağıtılmasında etkili sonuç vermektedir.

- 25 *Yüzey temizleyici formülasyonu*, dağıtıcı formülasyonunda kullanılanlarla aynı içerik maddelerinden oluşur, ancak açıklanan yağ emülsifiye edici ajanı (d) bulundurmaz, dolayısıyla petrol damlacıklarının birleşmesini veya yeniden bir araya gelmesini önlemez. Sonuç olarak ortadan kaldırılan petrol, kaya yüzeylerinden temizlenmesinin ardından tam kohezif hacmi korur ve klasik yükseltme veya sıyırma işlemleri yoluyla mekanik olarak
- 30 çıkarılabileceği şekilde petrolün yeniden yüzeye çıkmasına olanak sağlar. Bu kimyasal temizlemenin, tek başına yıkama suyu veya diğer klasik yöntemlerden daha iyi olduğu kanıtlanmıştır. Bileşen (d) bulundurmayan yüzey temizleyicinin örnek formülasyonları, Tablo 3'te belirtilir.

Ayrıca buluşa göre bileşimler, deniz suyunda biyo-çözünürlük testine, log p o/w belirleme yoluyla biyobirikim değerlendirme, alg büyümesini engelleme ve düşük bir toksisite profili ile sonuçlanan, kabuklu hayvanların ve balık türleri gibi organizma grupları üzerine toksisite testlerine tabi tutulmuştur.

5

BULUŞUN DETAYLI AÇIKLAMASI

Tercih edilen inorganik tuz, ağırlıkça %2 - ağırlıkça %15, tercihen ağırlıkça %10 - ağırlıkça %15 aralığındaki sodyum klorürdür.

5 Buluşa göre dar aralıktaki C9-C11 etoksillenmiş alkol (c), 10,5 - 12,5, tercihen 11,5-12 HLB değerine sahip alkolün molü başına 4EO-6EO, tercihen 5.5EO mole sahip, >%80 doğrusallığa sahip bir etoksillenmiş primer alkol C₉-C₁₁ 'dir.

10 Buluşa göre bitkisel yağ, hint yağıdır. Daha net bir şekilde, bileşen (d) bir hidrojene bitkisel yağa polioksietilen eklentisi, tercihen PEG(20-40) hidrojene hint yağı ve daha fazla tercih edildiği üzere PEG-40 hidrojene hint yağıdır.

15 Her iki APG (a) ve dar aralıklı C9-C11 etoksillenmiş alkol (c) bileşenleri ve bunların karışımı, AkzoNobel® tarafından, AG® ve Berol® isimli ürünler arasında piyasada mevcuttur. Buluşa göre APG (a), tercihen AG® 6206, AG® 6202 ve AG 6210 arasından seçilir; dar aralıklı C9-C11 etoksillenmiş alkol (c), tercihen Berol® 266'dır; 50:50 APG (a) ve etoksillenmiş alkol (c) karışımı, tercihen Berol® DGR 81'dir.

Bir bileşimin bir örneği, ağırlıkça % bileşim, aşağıdaki unsurları içerir:

(a) APG	5-20
(b1) propilen glikol	0-50
(b2) etilen glikol monobütil eter	0-20
(b3) su	5-80
(b4) alkali metal halojenür	0-15
(c) C9-C11 etoksillenmiş alkol 4-6EO	5-20
(d) PEG hidrojene hint yağı	0-25

20 burada alkali metal halojenür, solvent sisteminin yalnızca sudan oluşması durumunda solüsyonda mevcuttur.

Buluşa göre, *tercih edilen bir ağırlıkça % dağıtıcı formülasyonu* aşağıdaki unsurları içerir:

(a) heksil-D-glikozit	5-15
(b1) propilen glikol	0-40
(b2) etilen glikol monobütil eter	0-20
(b3) su	5-60
(b4) alkali metal halojenür	0-10
(c) C9-C11 etoksillenmiş alkol	5-15
5.5EO	
(d) PEG-40 hidrojene hint yağı	%10-25, daha çok tercih edildiği üzere 20-25;

burada alkali metal halojenür, solvent sisteminin yalnızca sudan oluşması durumunda solüsyonda mevcuttur.

5 Buluşa göre, *tercih edilen bir ağırlıkça % yüzey temizleyici formülasyonu* aşağıdaki unsurları içerir:

(a) heksil-D-glikozit	5-20
(b1) propilen glikol	0-50
(b2) etilen glikol monobütil eter	0-10
(b3) su	20-80
(b4) alkali metal halojenür	0-15
(c) C9-C11 etoksillenmiş alkol	5-20
5.5EO	
(d) PEG-40 hidrojene hint yağı	0

burada alkali metal halojenür, solvent sisteminin yalnızca sudan oluşması durumunda solüsyonda mevcuttur.

10 Yukarıda ve tarifname boyunca ağırlıkça % ifadesi, bileşimin toplam ağırlığına refere eder.

Buluşa göre bileşim, yukarıda açıklanan ağırlıkça % değerleri ile konsantre edilebilir veya su, tuzlu veya tatlı su ile 1:20'ye kadar seyreltilebilir.

Mevcut buluşun diğer bir ana fikri, petrol sızıntısına yönelik bir dağıtıcı veya kum, kaya oluşumları, sahiller, makineler, tanklar, tankerler veya petrol sondaj ekipmanlarına yönelik yüzey temizleyici olarak buluşa göre bileşimin kullanılmasıdır.

- 5 Mevcut buluşun diğer bir ana fikri, deniz suyu veya tatlı su üzerine sızan bir petrol katmanının dağıtılmasına yönelik bir yöntemdir, söz konusu yöntem, buluşa göre bir bileşimin deniz suyu veya tatlı suda söz konusu sızan petrol ile temas etmesini içerir.

Dağıtıcı bileşimi, spreyleme yoluyla petrol sızıntısı ile temas edebilir.

- 10 Dağıtıcının miktarı veya gerekli solüsyon yoğunluğu, petrol türünün, bunun ayrışmasının ve sıcaklığının derecesine bağlıdır ve 100 parça petrol başına 5 parça dağıtıcı ile 1 parça petrol başına 1 parça dağıtıcı; tercihen 100 parça petrol başına 10 parça dağıtıcı ile 100 parça petrol başına 20 parça dağıtıcı aralığındadır.

- 15 Mevcut buluşun diğer bir ana fikri, kum, kaya oluşumları, sahillerin temizlenmesine yönelik bir yöntemdir, ancak makine, tanklar, tankerler veya petrol sondaj ekipmanları gibi üzerine petrol birikmiş bir katmana sahip diğer yüzeyler üzerinde de kullanılabilir. Yukarıda açıklanan yüzey temizleyici formülasyonları, orta sertlikteki deniz koşullarında kullanıldığında petrol sızıntısı dağıtıcıları olarak etkilidir.

20

Yüzey temizleyici veya bunun solüsyonu, bir spreyleme prosesi yoluyla petrol biriken yüzeylere uygulanabilir. Petrol üzerine spreylene sürfaktan solüsyonu, tipik olarak temizleyicinin petrole nüfuz etmesine kadar birkaç dakika/saat petrol ile temas halinde kalabilir. İnce petrol katmanlarında nüfuz etmesi için süre, çok kısa olabilir. Temizleyicinin

- 25 miktarı veya gerekli solüsyon yoğunluğu, petrol türünün, bunun ayrışmasının ve sıcaklığının derecesine bağlıdır ve 100 parça petrol başına 5 parça temizleyici ile 1 parça petrol başına 1 parça temizleyici; tercihen 100 parça petrol başına 10 parça temizleyici ile 100 parça petrol başına 20 parça temizleyici aralığındadır. Bu nedenle buluşun ana fikri, kontamine olmuş bir

- 30 substrat üzerinden bir petrol katmanının çıkarılmasına yönelik bir prodestir, söz konusu substrat, kum, kaya, taş ve diğer sahil oluşumları, makineler, tanklar, tankerler, petrol sondaj ekipmanları veya petrol ile kontamine olmuş diğer substratlardır, söz konusu proses aşağıdaki adımları içerir:

(i) petrol katmanının, temizleyicinin petrole nüfus etmesi için yeterli süre olan 1 ila 4 saatlik yeterli bir periyot boyunca yukarıdaki gibi bir bileşime göre yeterli miktardaki bir temizleyici ile temas ettirilmesi;

(ii) yüzeyden yağın, su ile yıkanması veya spreyleneceği;

5 (iii) yüzeyden temizlenen su, petrol ve temizleyici solüsyonunun karışımının toplanması;

(iv) oleofil materyal ile absorpsiyon veya sıyırma veya diğer mekanik veya fiziko-kimyasal atık su işleme yoluyla su kütlesinin yüzeyinden petrol ve sürfaktan filmleri veya lenslerinin çıkarılması.

10

Temas ettirme (i), tercihen spreyleme yoluyla uygulanır.

b. 500 ml'lik dört adet ayırma hunisinin her birinde (3'ü replika testi için ve 1'i kontrol testi için), aşağıdaki tabloda olduğu gibi hazırlanan 500 ml'lik sentetik tuzlu deniz suyunun eklenmesi;

Sentetik tuzlu deniz suyu bileşimi

Tuz	Yoğunluk (g/l)
NaCl	22
MgCl ₂ .6H ₂ O	9,7
Na ₂ SO ₄ (<i>anhidroz</i>)	3,7
CaCl ₂ (<i>anhidroz</i>)	1,0
KCl	0,65
NaHCO ₃	0,20
H ₃ BO ₃	0,023

5 c. Su sıcaklığının ölçülmesi ve kaydedilmesi (20±1°C);

d. 3 replikaya 500 µl dağıtıcı+ham petrol karışımının ve kontrole 500 µl ham petrolün dağıtıcı olmadan eklenmesi;

Etkinlik değerlendirme

h. altı saatlik sürenin sonunda, Erlenmeyer şişenin dip kısmından 50 ml'lik bir bölüntünün alınması ve bunun 100 ml'lik bir ayırma hunisine dökülmesi; akabinde ISO 9377-2 (2002) yöntemine göre mineral yağların dozlanmasına ilerler.

Aşağıda, mevcut buluşun dağıtıcı formülasyonunun etkinliği gösterilir:

Dağıtıcının Petrole oranı (DOR) 1:10 (ağırlıkça) sıcaklık 20 °C

Test edilen formülasyon	hafif ham petrol 31.8°API@60°F		ağır ham petrol 22.3°API@60°F	
	Etkinlik % E	Stabilite % S	Etkinlik % E	Stabilite % S
1	77	91	79	91
2	69	89	72	90

Formülasyon 1: Ağırlıkça % cinsinden aşağıdaki unsurları içeren konsantre, suda seyreltilebilen, tip2/tip3 (***) petrol sızıntısı dağıtıcısı:

5 7,5 heksil-D-glikozit,
7,5 C₉-C₁₁ etoksillenmiş (5,5EO) alkol,
25 PEG(40) hidrojene hint yağı,
60 propilen glikol (%35), etilenglikol monobütileter (%20) ve suyun (%5) solvent karışımı.

10 Formülasyon 2: Ağırlıkça % cinsinden aşağıdaki unsurları içeren konsantre, suda seyreltilebilen, tip2 (***) petrol sızıntısı dağıtıcısı:

5 heksil-D-glikozit,
5 C₉-C₁₁ etoksillenmiş (5,5EO) alkol,
20 PEG(40) hidrojene hint yağı,

15 70 propilen glikol (%22,5), etilenglikol monobütileter (%7,5) ve suyun (%40) solvent karışımı.

(**) WSL Report 448 - MMO İngiltere’de petrol sızıntısı uygulama ürünlerinin Kabulü ve kullanımı ek A’da açıklandığı gibi

ÖRNEK 2: YÜZEY TEMİZLEYİCİ

parça petrol kaplı çakıl, bir jar testi aygıtına (karıştıran altı adet karıştırıcı kanat) yerleştirilmiştir, akabinde 12 damla çeşitli sürfaktan karışımları eklenmiştir ve 1 saat boyunca ıslanması sağlanmıştır. Ardından 200 ml deniz suyu yavaşça eklenmiştir. Test edilen formülasyonlar ve yapılan gözlemler, aşağıdaki Tablo 1 ve 2’de özetlenmiştir.

5 Formülasyonun (5) kaya yüzeyinden ayrılan viskoz petrolü temizleyebilen en etkili ıslatma ajanı olduğu görülebilmektedir.

Tablo 1 - *test edilen formülasyonun özeti*

- 1 %90 su içinde %10 C₆-C₁₄ alkilpoliglikozit
- 2 su içinde (%90) heksil-D-glikozit (%5) + C₉-C₁₁ etoksillenmiş alkol-5,5EO (%5)
- 3 tuzlu su (%60 su, %10 sodyum klorür) içinde heksil-D-glikozit (%15) + C₉-C₁₁ etoksillenmiş alkol-5,5EO (%15)
- 4 Solvent karışımı [propilen glikol (%50), etilen glikol monobütil eter (%10) ve su (%25)] içinde heksil-D-glikozit (%7,5) + C₉-C₁₁ etoksillenmiş alkol-5,5EO (%7,5)
- 5 tuzlu su (%50 su, %10 sodyum klorür) içinde heksil-D-glikozit (%20) + C₉-C₁₁ etoksillenmiş alkol-5,5EO (%20)

Tablo 2 - *Kaya Yıkama Testinin Özeti*

Yüzey Temizleyici formülasyonu	Deniz suyunun yavaşça eklenmesinin ardından gözlem
Boş (yalnızca deniz suyu)	Petrol çıkarma yok
1	az petrol çıkarma
2	iyi petrol çıkarma: kahverengi su yok
3	çok iyi petrol çıkarma: kahverengi su; iyi petrol dağıtımı
4	iyi petrol çıkarma: kahverengi su; fazla dağıtım yok
5	kusursuz petrol çıkarma: fazla kahverengi su; çok iyi petrol dağıtımı

Ortaya koyulan örnekler, yalnızca açıklama amaçlıdır ve dolayısıyla mevcut buluşun kapsamını sınırladığı düşünülmemelidir.

Mevcut buluşun örnek formülasyonları, aşağıdaki Tablo 3'te açıklanır ve klasik yollarla hazırlanabilir. Karıştırma sırası, bileşim işlevselliği açısından önem taşımamaktadır.

Tablo 3 - *Formülasyonlar*

Formülasyon (ağırlıkça%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<i>petrol sızıntısı dağıtıcısı</i>					<i>yüzey temizleyici</i>				
heksil-D-glikozit	7,5	5,0	7,5	7,5	7,5	10,0	15,0	7,5	10,0	20,0
C ₉ -C ₁₁ etoksillenmiş (5,5EO) alkol	7,5	5,0	7,5	7,5	7,5	10,0	15,0	7,5	10,0	20,0
PEG(40) hidrojene hint yağı	25,0	20,0	25,0	25,0	15,0	10,0	--	--	--	--
propilen glikol	35,0	22,5	40,0	--	--	--	--	50,0	--	--
etilen glikol monobütil eter	20,0	7,5	10,0	--	--	--	--	10,0	--	--
su	5,0	40,0	10,0	50,0	60,0	60,0	60,0	25,0	70,0	50,0
sodyum klorür (deniz tuzu)	--	--	--	10,0	10,0	10,0	10,0	--	10,0	10,0
Toplam	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Buluşa göre bileşimler, konsantre formlarda veya seyreltilmiş, kullanıma hazır formlarda hazırlanabilir. Buluşa göre formülasyonların, Tablo 3'te açıklandığı gibi konsantre formda hazırlanması durumunda, kullanımdan önce, su, tuzlu deniz suyu veya tatlı su ile istenen son hacme 1:20 oranına kadar seyreltilir. Formülasyonlar (konsantre veya seyreltilmiş), spreyleme veya petrolle kontamine olmuş yüzeylerin yıkanması yoluyla kolayca uygulanır.

EKOTOKSİKOLOJİ VERİSİ

TEST	<i>tablo 3'ün formülasyonu (7)</i>	<i>tablo 3'ün formülasyonu (1)</i>	Kabul Kriteri (*)
Yoğun balık toksisitesi [Dicentrarchus labrax] - EC50 (96 saat) [OECD 203 (1992)]	56,6 mg/l	51,5 mg/l	> 10 mg/l yüksek değer = düşük toksikite
	Solventsiz. Suda çözünebilir solventler (diğer bir deyişle glikoller) veya diğer solventler, çevreye salınmamaktadır.		

(*) 25 Şubat 2011 tarihli İtalya Çevre Bakanlığı kararname Ek 5, paragraf 3, 4, 5 ve 6'ya göre