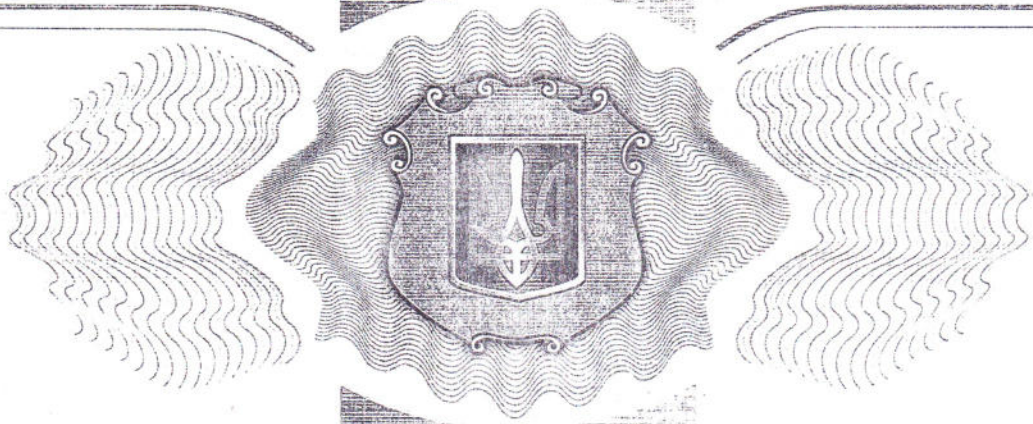


УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 66437

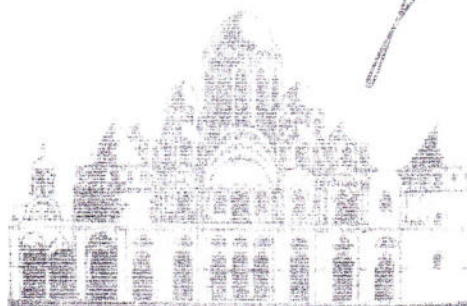
**КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ
ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ЯК НЕБЕЗПЕЧНИМИ ЕКОЛОГІЧНО-
КОРОЗІЙНИМИ АГЕНТАМИ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.01.2012.

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України

М.В. Паладій



(19) UA

(51) МПК (2011.01)
C23F 11/00
A01B 79/00

- (21) Номер заявки: **u 2011 03550**
- (22) Дата подання заявки: **25.03.2011**
- (24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.01.2012**
- (46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **10.01.2012, Бюл. № 1**

(72) Винахідники:
**Старчак Валентина
Георгіївна, UA,
Цибуля Сергій Дмитрович,
UA,
Пушкарьова Ірина
Дмитрівна, UA,
Мачульський Григорій
Миколайович, UA**

(73) Власники:
**Старчак Валентина
Георгіївна,
пр. Перемоги, 193/37, м.
Чернігів, 14027, Україна, UA,
Цибуля Сергій Дмитрович,
вул. Гагаріна, 119, м. Чернігів,
14010, UA,
Пушкарьова Ірина
Дмитрівна,
вул. Дніпровська, 10/33, м.
Чернігів, 14010, UA,
Мачульський Григорій
Миколайович,
вул. Волковича, 23/77, м.
Чернігів, 14021, UA**

(54) Назва корисної моделі:

КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ЯК НЕБЕЗПЕЧНИМИ ЕКОЛОГІЧНО-КОРОЗІЙНИМИ АГЕНТАМИ

(57) Формула корисної моделі:

Композиція для зменшення забруднення ґрунту важкими металами як небезпечними екологічно-корозійними агентами, до складу якої входять компоненти: (а) - відходи "К" ЧП "Хімволокно" або відходи "КУБ" РГХП "Азот"; (б) синергіст - похідне тіазолу (відходи фармпромисловості); (в) - активний полярний адсорбент - цеоліт, при кількісному співвідношенні компонентів а:б:в=1:0,1:1.



УКРАЇНА

(13) UA (11) 66437 (13) U

(51) МПК (2011.01)

C23F 11/00

A01B 79/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ЯК НЕБЕЗПЕЧНИМИ ЕКОЛОГІЧНО-КОРОЗИЙНИМИ АГЕНТАМИ

1

2

(21) u201103550

(22) 25.03.2011

(24) 10.01.2012

(46) 10.01.2012, Бюл.№ 1, 2012 р.

(72) СТАРЧАК ВАЛЕНТИНА ГЕОРГІВНА, ЦИБУЛЯ СЕРГІЙ ДМИТРОВИЧ, ПУШКАРЬОВА ІРИНА ДМИТРІВНА, МАЧУЛЬСЬКИЙ ГРИГОРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

(73) СТАРЧАК ВАЛЕНТИНА ГЕОРГІВНА, ЦИБУЛЯ СЕРГІЙ ДМИТРОВИЧ, ПУШКАРЬОВА ІРИНА

ДМИТРІВНА, МАЧУЛЬСЬКИЙ ГРИГОРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

(57) Композиція для зменшення забруднення ґрунту важкими металами як небезпечними екологічно-корозійними агентами, до складу якої входять компоненти: (а) - відходи "К" ЧП "Хімволокно" або відходи "КУБ" РГХП "Азот"; (б) синергіст - похідне тіазолу (відходи фармпромисловості); (в) - активний полярний адсорбент - цеоліт, при кількісному співвідношенні компонентів а:б:в=1:0,1:1.

Корисна модель належить до галузі протикорозійного захисту металів та може бути використана для захисту металоконструкцій в технопродних системах, забруднених важкими металами (трубопровідний підземний, наземний транспорт, резервуарний парк тощо, особливо в нафтогазовому комплексі - НТК), а також для підвищення якості ґрунту в сільському господарстві.

Екологічна небезпека техногенного забруднення, особливо важкими металами (ВМ), усіх складових навколишнього природного середовища (атмосферного повітря, водойм, ґрунту) підсилюється постійно зростаючими виробничими викидами, скидами стічних вод, розміщенням токсичних відходів в земельних ресурсах. Суттєвий внесок в техногенне забруднення довкілля ВМ вносить руйнація технічних споруд в технологічних та природних середовищах, яка часто супроводжується техногенними аваріями та екологічними катастрофами, із загибеллю людей, флори, фауни [1, 2].

Багато із накопичених у довкіллі важких металів каталізують органічні та неорганічні реакції, обумовлюють деградацію ґрунтового покриву, порушують екологічні та продуктивні функції ґрунтів, водойм, погіршують розвиток рослин та інших представників ґрунтової, водної біоти [1, 2].

На відміну від багатьох токсикантів, важким металам не властиві процеси самоочищення, притаманна велика стійкість у довкіллі, а також трансформація внаслідок можливих конкуруючих спряжених хімічних рівноваг реакцій: протолітич-

них (K_a , K_b , K_h), редокс ($K_{редокс}$), комплексоутворення ($K_{сi}$), осадження (K_s) та ін. Катіони ВМ (Cu^{2+} , Ni^{2+} та ін.) є активаторами корозії, аніони ВМ ($Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) - деполаризатори катодної реакції корозії. Разом з аніонами-активаторами, типовим техногенним забрудненням ґрунтів, водойм, - Cl^- , SO_4^{2-} та ін. пришивдшують не тільки загальну корозію, але й корозійно-механічні руйнування (основу причину техногенних аварій) [3-5].

Електродні потенціали ВМ, сплавів, наприклад, у вологому ґрунті, суттєво відрізняються від стандартних ($E_{Cu^{2+}/Cu} = +0,24; +0,34V$; $E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,70; -0,76V$; $E_{Al^{3+}/Al} = -0,40; -1,66V$; $E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,25; -0,44$ і т. ін.). Солі Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+3+} , Mn^{2+} , завдяки гідролізу утворюють кисле середовище, що активує корозію металів.

Україна насичена наземними, підземними, підводними магістральними нафто-, газо-, продуктопроводами (в т.ч. Cl_2 , NH_3 та ін.), загальна протяжність яких становить понад 40 тис. км. Тільки по території Чернігівської обл. проходить 440 км нафто- та продуктопроводів, які на своїй протяжності мають 48 переходів, з підвищеною вразливістю (через автошляхи - 34, водні перешкоди та залізниці - по 7). З терміном понад 30 років працює 248 км нафтопроводів. Результати аналізу експлуатації нафтогазпромислових трубопроводів в різних регіонах України, Росії, Татарстану показали, що пориви нафтопроводів звичайно відбуваються вже через 6...12 місяців після вводу в експлуатацію.

(19) UA (11) 66437 (13) U

Встановлено, що в 70...80 % випадків вони є результатом корозії металу, атомних явищ, сірководневого розтріскування, якому сприяють SO_4^{2-} -редуючі бактерії (СРБ) в анаеробних умовах та тіобактерії - в аеробних умовах [7, 8].

Ранжування аварій, з їх причин, на магістральних газопроводах показує, що значний внесок (до 43 %) дає підземна корозія [8]. Найбільший збиток ґрунту завдають аварії на магістральних нафто- та газопроводах: при одному поризі нафтопроводу, в середньому, викидається до 2 т нафти, що порушує стан 1000 м² ґрунту. При аваріях на газоконденсатопроводах на поверхню ґрунту потрапає біля 2 млн. трік нафтопродуктів. В результаті підсилюється насичення ґрунту так званими "нафтовими металами", що містяться в нафті: V, Ni, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Fe та ін. ВМ сприяють дії активаторів корозії, зокрема СГ. Їони (наприклад Fe, Co) активують O_2 , утворюючи реакційоздатні сполуки, що вступають в різні хімічні реакції, небезпечні для ферментативних процесів. В інгібує 13 ферментних систем, Ni також блокує ферменти, реагує з нуклеїновими кислотами. Йде накопичення ВМ в рослинному покриві і далі по трофічних ланцюгах. Універсальних засобів боротьби з "нафтовими металами" немає [7].

Отже, корозійно-екологічна безпека ВМ потребує розробки ефективних методів та композицій комплексної дії для зменшення важких металів у ґрунті. Але не зважаючи на це, відомості про такі композиції нами не знайдені у вітчизняній і закордонній літературі (прототип не знайдено). Відомо обробка ґрунту органічними добривами, Са-, Р-вмісними сполуками, торфом не забезпечує комплексної дії по очищенню ґрунту від ВМ.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки синергічної композиції комплексної дії, на вторинній сировині, з утилізацією регіональних відходів, яка б забезпечувала зменшення корозійно-активних катіонів ВМ у ґрунті і водночас накопичення ВМ в рослинах.

Поставлена задача вирішується тим, що в склад композиції входять три компоненти:

1. Відхід ЧП "Химволокно" (ЧХВ), мас. ч.:

ε-Капролактам	40,
олігомери капролактаму	45,
неорганічні сполуки	4,5,
вода	решта,

або відхід РХП "Азот" КУБ, мас. ч.:

МЕА	50,
смолисті речовини	10-30,
зола	8-10,
вода	решта,

які раніше використовувалися як компоненти в складі інгібуючої корозію композиції для хімічної очистки теплоенергетичного обладнання (патент на винахід №80286).

2. Відхід фармпромисловості - похідне тіазолу 2-[n-(o-карбоксібенамідо)бензолсульфамідо]тіазол-сульфаніламідний протимікробний засіб (бактерицид) як синергічна добавка (СД).

3. Цеоліт природний - алюмосилікат, загальної формули:

$M_{2p} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ (M - лужний, лужноземельний метал, p - ступінь його окислення).

ґрунт обробляється композицією (1-3 г/м²) при кількісному співвідношенні компонентів 1:2:3=1:0,1:1.

Ефективність СЗК оцінювали розрахунком сумарного показника забруднення Zc (ДСТУ ISO 10381-1:2004, ДСанПіН 2.2.7.-029-99), глибинним показником Kп, що характеризує швидкість корозії металів (мм/рік), за 10-бальною шкалою (ГОСТ 13819), коефіцієнтом накопичення ВМ в рослинах Kac, за формулами:

$$Zc = \sum Kci \cdot (n-1), \quad (1)$$

$$Kci = \frac{C_{\text{факт}}}{C_{\text{фон}}}, \quad (2)$$

$$n - \text{число ВМ } (n=5, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+});$$

$$Kп = 1,16Kт, \text{ (гравіметрія);} \quad (3)$$

$$Kт = (\Delta m / S \cdot \tau), \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год.)}, \quad (4)$$

Δm - втрата маси (г) зразка (57x12x2,5 мм) із сталі 20, 45, S - площа, м², τ - час, год. Тривалість експерименту 100 діб.

$$Kac = \sum Kaci, \quad (5)$$

$$Kaci = \frac{C_{\text{росл}}}{C_{\text{ґрунт}}}, \quad (6)$$

$$\text{ВМ: } \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+};$$

Показники ефективності СЗК Zc, Kп, Kac (в проростках ячменю) визначали на території екологічно-небезпечних підприємств м. Чернігова: ЧХВ, ЧеЗаРа, ЧТЕЦ на відстані Xм, з максимальною концентрацією ВМ - Cm (2) та на межі СЗЗ (1).

Одержані середні дані Zc з 6 проб ґрунту з кожної ділянки представлені в табл.1. Вони свідчать, що забруднення ґрунту ВМ належить до небезпечного (ґрунт III категорії, Zc=32...128).

Таблиця 1

Сумарний показник забруднення ґрунту ВМ - Zc

Зона забруднення	ЧТЕЦ	ЧеЗаРа	ЧХВ
без обробки			
1	40	33	35
2	57	45	50
обробка із СЗК			
1	30	23	26
2	39	28	33

Обробка ґрунту СЗК знижує забруднення ґрунту ВМ (табл.1) на 31-37 %. В результаті ґрунт на межі СЗЗ переходить в II категорію небезпеки - помірно-допустиму (Zc=16...32).

Зниження акумуляції ВМ в проростках ячменю на 29-36 % обробкою ґрунту СЗК, показано в табл.2.

Таблиця 2

Кас

Зона забруднення	ЧТЕЦ	ЧеЗаРа	ЧХВ
без обробки			
2	4,5	3,3	3,8
обробка ґрунту СЗК			
2	3,2	2,1	2,7

Зниження корозійної активності ґрунту (2) обробкою СЗК на 81-85 % показано в табл.3 на сталі

20. Встановлено кореляції: $K_{км}=f(Z_c)$ $K_{ас}=f(Z_c)$ - Фіг.1, 2.

Таблиця 3

Кп (мм/рік), Ккм (бал)

Показник	без обробки			обробка ґрунту СЗК		
	ЧТЕЦ	ЧеЗаРа	ЧХВ	ЧТЕЦ	ЧеЗаРа	ЧХВ
Кп	5,11	0,55	1,05	0,95	0,08	0,15
Ккм	9	7	8	7	5	6
Група тривкості	малотривкі	понижено тривкі	малотривкі	понижено тривкі	тривкі	понижено тривкі

З табл.3, Фіг.1 видно, що обробка ґрунту СЗК знижує корозійну активність на 2 бали, сталь 20 переходить з групи "малотривкі" в групу "понижено тривкі" (9 бал→7 бал; 8 бал→6 бал), а "понижено тривкі" (бал 7) - в "тривкі" (бал 5). Дані, представлені в табл.1-3, Фіг.1, 2 одержані із СЗК, 1 г/м². При збільшенні концентрації до 3 г/м², Zc зменшується на 40-45 %, Кас на 39-42 %, корозійна активність - на 90-93 %.

Окрім складові СЗК (К, КУБ, СД, цеоліт) не забезпечують достатнього захисту сталі 20 від корозії: Z=43...50 %. Використання СЗК (1-3 г/м²)

обумовлює синергізм дії складових: $\gamma_{син}=1,8...2,2$. Характерно, що при цьому відбувається як внутрішньомолекулярний, так і міжмолекулярний синергізм, що сприяє переводу рухомих форм ВМ (вільні катіони ВМ) в нерухому, з адсорбцією на активному полярному адсорбенті - цеоліті, а також захисту технічних споруд від корозії, за рахунок утворення на поверхні металу наномасштабної стійкої захисної плівки (біля 40...50 нм, що підтверджено Оже-спектроскопією).

Механізм дії СЗК пов'язано з полідентатністю лігандів (табл. 4):

Таблиця 4

Електронна структура та термодинамічні характеристики (ТДХ) СД (MNDO-PM3)

СД	Показники											
	ТДХ				q, електронні заряди на атомах							
	M, г/моль	I, еВ	-E, еВ	μ, D	N(Tz)	N ₁	N ₂	S(Tz)	O(CO)	O(SO ₂)	Tz	Ph
Mol	403	9,184	4539,86	0,56	-1,414	0,462	-3,348	3,217	-3,481	-3,268	-3,3920	-8,542
Kat	404	12,346	4548,79	-	-1,457	0,848	-5,665	4,252	-3,724	-5,665	-3,324	-8,465
An	402	5,959	4526,62	-	-1,774	0,390	-3,872	2,950	-6,257	-8,350	-4,307	-1,0016

Адсорбційні (реакційні) центри - АЦ (РЦ) - це ендоатоми N, S, екзоатоми N, O, бензолні (Ph) та тіазольні (Tz) кільця. При дії СД як аніону ефективність захисту корелює з максимальною електронною густиною на атомі кисню - O ($q_O=-0,8350$), і мінімальним іонізаційним потенціалом ($I_{ан}=5,96$ еВ), що активізує утворення π-донорно-акцепторних зв'язків ($L \rightarrow Me$), а при дії його як Кат-активним АЦ (РЦ) є атоми S ($q_S=4,252$), що обумовлює утворення π-дативних зв'язків переходом е з Me на L (ліганд): ($Me \rightarrow L$). До того ж утворенню π-донорно-акцепторних зв'язків заважає високий I

(12,35 еВ). Отже, спостерігається внутрішньомолекулярний синергізм дії СД. Міжмолекулярний синергізм пов'язаний з наявністю в активних складових відходів К, КУБ поліамідних зв'язків (-NH-CO-), де атоми N, C, O мають sp²-гібридизацію і проявляють негативний індукційний та мезомерний ефекти. В результаті підсилюються реакції протонування, що відбуваються по адсорбційних центрах молекул, катіонів, аніонів СД та амідних груп в К, КУБ: атомах O, N, C, з перевагою по кисню. Це сприяє утворенню нерозчинних металохелатних комплексів з ВМ (переведення катіонів ВМ із рухомої в нерухому форму, що унеможливило акумуляцію ВМ рослинами). Цеоліт, як полярний

адресовані, ширше адресовані металокорозійних комплексів з джерелами, що містять коларні залізи. Крім того, він аналізує вплив збільшення катодів за рахунок іонного обміну. Зниження корозійної активності сталі 20 відбувається за рахунок стійких металокорозійних комплексів на її поверхні, про що свідчать ІЧ- та Сіма-електри. До того ж СД в складі СЗК діє як бактеріцид, що пригнічує ріст СРБ та тіобактерій та підвищує стійкість металів до циркуляційного осезіосування.

Таким чином, відомою обробкою ґрунту органічними добривами, Са₂₊ і нітритними сполуками, торфом як замісниками (використовуються лише для заміщення ВМ в ґрунті), так і за складом відносяться від застосування СЗК комплексної дії, із збільшенням вмісту КМ, акумулює в рослинах та підвищенням корозійної стійкості сталі, що обумовлює запобігання руйнації металоконструкції та техногенних аварій з екологічними катастрофами. Отже, технічне рішення, що застосовується відповідно до критерію "наванта", є дані табл. 1-4, Фіг. 1, 2, дозволяють зробити висновок про відповідність зазначеного рішення критерію "корисна модель".

В результаті реалізації корисної моделі досягається техніко-економічна та соціально-екологічна ефективність очистки ґрунту від важких металів як дуже небезпечних еколого-корозійних агентів:

- запропонована СЗК забезпечує високу ефективність захисту від корозії вуглецевих сталей 20, 40, низьколегованих 17Г1С, 65Г, алюмінієвого сплаву Д19Т, що широко використовуються як конструкційні матеріали трубопровідного транспорту, особливо з НТК (Z-80-97 %);

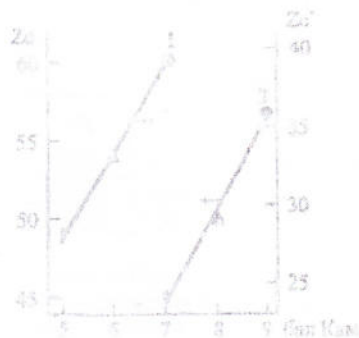
- виробництво СЗК базується на доступній сировині - великотоннажних відходах хімічних виробництв. Це дозволяє знизити собівартість виробництва - дешева сировина, організація виробництва за місцем знаходження сировинних

джерел, вилучення енергоресурсів, покращення екологічної ситуації довкілля;

- соціально-екологічна ефективність використання К, К₂В, СД в складі СЗК сприяє запобігання техногенних аварій з можливими екологічними катастрофами, підвищенню якості ґрунту та сільгоспкультур, що підтверджується прогноною екологічною оцінкою за підконтрольними санітарно-токсикологічними показниками, що відповідають вимогам екологічної безпеки (СЗК належать до 4 класу небезпечки - малонебезпечні речовини).

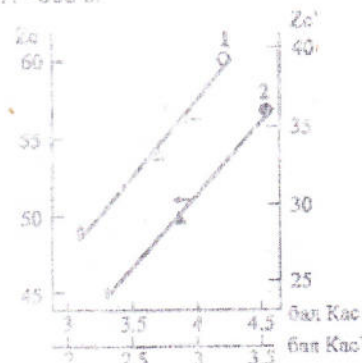
Список використаних джерел

1. Давыдова С.Л. / С.Л. Давыдова, В.И. Тагаова. - Туризм: металлы как супероксиданты XXI века. - М.: РУДН, 2002. - 140 с.
2. Добровольский В.В. Миграционные формы и миграция масс тяжелых металлов в биосфере. - К.: Научн. мир, 2006. - 280 с.
3. Панасюк В.В. Фізико-хімічна механіка конструкційних матеріалів: здобутки та перспективи. - В кн. Сучасне матеріалознавство XXI ст. - К.: Наук. думка, 1998. - С. 565-589.
4. Рудько Г.І. Конструктивна герекологія: наукові основи та перспективи втілення / Г.І. Рудько, О.І. Адамчик. - Ч.: Макнаут, 2008. - 320 с.
5. Маричев В.А. Активирующее действие анионов на водородное охлупчивание при коррозионном растрескивании высокопрочных сталей // Защита металлов. - 1935. - Т.21. - №5. - С. 704-708.
6. Доловідь про стан НПС в Чернівецькій обл. за 2009 рік. - Чернівці: Мінприроди України, ДУ ОНПС в ЧО, 2010. - 246 с.
7. Сидоренко С.Н. / С.Н. Сидоренко, Н.А. Черных. - Коррозия металлов и вопросы экологической безопасности магистральных трубопроводов. - М.: РУДН, 2002. - 63 с.
8. Гриценко А.И. / А.И. Гриценко, Г.С. Аколова, В.М. Максимов. - Экология. Нефть и газ. - М.: Наука, 1997. - 598 с.



Кореляційна залежність $K_k = f(Z_c)$
1 - з обробкою СЗК (штрих)
2 - без обробки

Фіг. 1



Кореляційна залежність $K_k = f(Z_c)$
1 - з обробкою СЗК (штрих)
2 - без обробки

Фіг. 2

Комп'ютерна верстка А. Рябо

Підписав

Тираж 23 прим.

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ - 42, 01601