



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C11D 1/00 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2024108196, 28.03.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2024

Дата регистрации:
02.09.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.03.2024

(45) Опубликовано: 02.09.2024 Бюл. № 25

Адрес для переписки:
308015, г.Белгород, ул. Победы, 85, НИУ
"БелГУ", Токтарева Татьяна Михайловна

(72) Автор(ы):

Бочаров Виктор Владимирович (RU),
Раевская Мария Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2795626 C1, 05.05.2023. EA 39765
B9, 11.08.2022. GB 2114996 B, 27.11.1985. EP
2447349 B1, 29.07.2015. GB 9613944 D0,
04.09.1996.

(54) Состав синтетических моющих средств на основе синтетических поверхностно-активных веществ

(57) Реферат:

Изобретение относится к синтетическим моющим средствам. Состав синтетических моющих средств на основе синтетических поверхностно-активных веществ содержит гомологи C14, C13, C12 с показателями биоразлагаемости $T_{инд}$ не более 6 сут и полной

биоразлагаемости $X_{Тиндпол}$ в момент $T_{инд}$ более 85% в следующем соотношении (мас.%): C14 - 70±3; C13 - 22±3; C11 и ниже - 0-0,5; C12 - остальное. Изобретение обеспечивает предупреждение загрязнения воды водоемов сточными водами, содержащими синтетические поверхностно-активные вещества. 1 табл., 3 пр.

RU 2 825 962 C1

RU 2 825 962 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C11D 1/00 (2024.01)

(21)(22) Application: **2024108196, 28.03.2024**

(24) Effective date for property rights:
28.03.2024

Registration date:
02.09.2024

Priority:

(22) Date of filing: **28.03.2024**

(45) Date of publication: **02.09.2024** Bull. № 25

Mail address:

**308015, g.Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU",
Toktareva Tatyana Mikhailovna**

(72) Inventor(s):

**Bocharov Viktor Vladimirovich (RU),
Raevskaia Mariia Viktorovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**

(54) **COMPOSITION OF SYNTHETIC DETERGENTS BASED ON SYNTHETIC SURFACTANTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to synthetic detergents. Composition of synthetic detergents based on synthetic surfactants contains homologues C14, C13, C12 with biodegradability T_{ind} of not more than 6 days and complete biodegradability $X_{com}^{T_{ind}}$ at time T_{ind} is

more than 85% in the following ratio (wt.%): C14 – 70±3; C13 – 22±3; C11 and below – 0–0.5; C12 is the rest.

EFFECT: invention provides prevention of water pollution by waste water containing synthetic surfactants.

1 cl, 1 tbl, 3 ex

RU 2 825 962 C1

RU 2 825 962 C1

Изобретение относится к области рационального природопользования и может быть использовано для предупреждения загрязнений воды водоемов сточными водами, содержащими синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), используемые для изготовления синтетических моющих средств (СМС).

5 В последнее время наблюдаются изменения климатических условий, обусловленные снижением количества осадков в различных регионах планеты, что приводит к уменьшению дебита водных ресурсов в реках России. Так, существенно снизился водосток в реках Волге, Урале, Днепре и др. Вода в реках не успевает самоочищаться. Особенно это ощущается в реке Волга, в которую сбрасываются недостаточно
10 очищенные промышленные и бытовые стоки, разделенной 9-ю плотинами. В письме НИИ ЦЭПП №07-115/199 от 23.03.2018 г. также сообщается о загрязнениях реки Волга ПАВами, имеющими очень низкие ПДК, что представляет опасность для человека и окружающей среды. Аналогичные загрязнения поверхностных вод ПАВами
15 наблюдаются в других реках России и странах СНГ. Причинами этого являются - значительный износ очистных сооружений, применение устаревших технологий очистки сточных вод, сброс в канализационные сооружения загрязненных стоков городских промышленных предприятий, а также пониженные требования к биоразлагаемости ПАВ, используемых в производстве наиболее массовой категории синтетических моющих средств (СМС) и товаров бытовой химии (ТБХ) для быта.

20 В процессе биоразложения ПАВ в водных объектах под воздействием активного ила - в первую очередь происходит гидролиз гидрофильной части молекул ПАВ, а затем - потребление молекул ПАВ активным илом в качестве источника роста и питания, о чем свидетельствует снижение концентрации общего органического углерода в сточной воде в процессе их биоразложения, например, после адаптации, по сравнению с
25 контролем снижение с ≈ 90 мгО/дм³ до 2-3 мгО/дм³. Постановлением Европейского Парламента и Совета от 31 марта 2004 г. «О детергентах» (648/2004/ЕС) регламентированы требования к полной биоразлагаемости всех классов ПАВ (АПАВ, НПАВ, АмфПАВ и КПАВ), используемых в производстве СМС и ТБХ в странах ЕС [интернет-ссылка: <https://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=INT&n=58376&ysclid=lub14v0jby799609328#ysU4J8UQOx1JLVa01>].
30

Степень полного биоразложения рекомендовано ≥ 70 % по ХПК или ≥ 60 % по выделению СО₂. Указанные требования к ПАВ использованы разработчиками Технического регламента Таможенного союза «О безопасности синтетических моющих средств и товаров бытовой химии» и включены в него. При выполнении указанных
35 Рекомендаций в очищенной сточной воде, даже после биологических очистных сооружений, остается более 20% не биоассимилировавшихся ПАВ, загрязняющих водные объекты, которые накапливаются в воде водоемов, что обуславливает их загрязненность.

Техническая задача - разработка состава синтетических поверхностно-активных веществ используемых для изготовления синтетических моющих средств с повышенной биоразлагаемостью.
40

Технический результат, получаемый при реализации предложенного способа - повышение биоразлагаемости синтетических поверхностно-активных веществ для изготовления синтетических моющих средств, за счет повышения содержания высших гомологов С₁₄-С₁₂ для прямоцепочных алкилов в отбираемых для производства СМС образцах ПАВ, обеспечивающее получение ПАВ с Тинд не более 6 сут, и полной биоразлагаемостью $X_{\text{полн}}^{28}$ не менее 95% , что позволит предотвращать загрязнения водных объектов, даже если стоки попадают в водоемы, минуя очистные сооружения.

Известно, что промышленные ПАВ, используемые в производстве СМС и ТБХ представляют собой не одно соединение, а смесь гомологов, которые имеют в зависимости от величины гидрофобного радикала, различные способности как моющей способности, так и биоразлагаемости. Обычно гомологи фракции С10 уже не моют и к тому же не способны биоразлагаться, и тем самым загрязняют сточные воды.

Поэтому в качестве наиболее эффективного приема для снижения загрязненности стоков может быть организация производства СМС и ТБХ на основе «быстро и умеренно разлагаемых» ПАВ (ГОСТ 32509-2013) с продолжительностью адаптации ила к ПАВ $T_{инд}$ не более 6 сут. Это позволит достичь максимума изъятия ПАВ из стоков микробным сообществом активного ила в системах канализации в течение 6-7 суток, даже если стоки попадают в водоемы, минуя очистные сооружения.

Заявленное техническое решение позволяет оптимизировать фракционный состав ПАВ, что бы они стали «быстро и умеренно разлагаемыми». Неожиданно было установлено, что предложенный оптимизированный состав ПАВ, включающий гомологи с показателями биоразлагаемости $T_{инд}$ не более 6 сут, и $X_{пол}^{T_{инд}}$ - полной биоразлагаемостью в момент $T_{инд}$ более 90% позволяет достичь показателей $T_{инд}$ порядка 3 суток и полной биоразлагаемостью $X_{пол}^{28} = 92-95\%$.

Заявленный состав синтетических поверхностно-активных веществ включает смесь гомологов в следующем соотношении (масс.%):

С14 - 70 ± 3 ;

С13 - 22 ± 3 ;

С12 - остальное.

При этом отбор гомологов в указанных соотношениях может быть осуществлен известными способами дистилляции или ректификации широких фракций С20-С10 на стадии подготовки сырья, либо смешением фракций гомологов С14-С12.

Сущность изобретения заключается в том, что нами установлено, что сорбция ПАВ является первичным актом процесса биоразложения ПАВ активным илом, следовательно, согласно правилу Дюкло-Траубе, при удлинении углеводородной цепи в молекуле ПАВ возрастает ее гидрофобная часть, то есть снижается полярность молекулы, в результате гомологи ПАВ биоразлагаются поочередно от максимального до низших в соответствии с их способностями к адсорбции активным илом. Так, например, высший гомолог С14 максимально адсорбируется выше 95 масс.% , гомолог С13 до 25 масс.% и гомолог С12 - на 10 масс.%. А гомолог С11 - практически не сорбируется, следовательно, не биоразлагается, и попадает в водоемы после биологических очистных сооружений без изменений. Поэтому выбранный состав ПАВ должен содержать не более трех гидрофобных гомологов фракции С14-С12 с показателями биоразлагаемости $T_{инд}$ не более 6 сут, и $X_{пол}^{T_{инд}}$ - полной биоразлагаемостью в момент $T_{инд}$ более 85% в следующем соотношении (масс.%):

С14 - 70 ± 3 ;

С13 - 22 ± 3 ;

С11 и ниже - 0-0,5;

С12 - остальное.

Минимальное, ниже 0,5% содержание четвертого гомолога С11 или последующих низших гомологов ПАВ, не влияет на достижение заявленных показателей.

Примеры осуществимости заявленного изобретения.

В РФ определение показателей биоразлагаемости ПАВ в аэробных условиях с

активным илом (ГОСТ32509-2013) проводят с использованием двух модельных аэротенков (контрольного и опытного), функционирующих в непрерывном проточном режиме, который соответствует режимам нормальным условиям работы биологических очистных сооружений. В аэротенки загружают неадаптированный активный ил ($2,7 \pm 0,3$ г/л), специально культивируемый на синтетической сточной воде (ССВ) унифицированного состава. После стабилизации работы аэротенков в опытный аэротенк в течение последующего 28-суточного периода вводят ПАВ или ПАВ-содержащий состав с постоянной массовой концентрацией ($СПАВ_{ВХ} = const$), а в контрольный аэротенк - только синтетическая сточная вода (ССВ). В ходе определения периодически измеряют в очищенной воде из опытного аэротенка остаточное содержание ПАВ, анализируя химическое потребление кислорода ($ХПК_{ВЫХ}$), а в очищенной сточной воде контрольного аэротенка - $ХПК_{ВЫХ(КОНТ)}$. По результатам анализов очищенной сточной воды строят временные зависимости процесса биоразложения $\Delta ХПК_{ВЫХ} = f(t)$. А из временных зависимостей вычисляют показатели биоразлагаемости:

- продолжительность индукционного периода $T_{инд}$, сут, в течение которого неадаптированный активный ил адаптируется к испытываемому ПАВ или ПАВ-содержащему составу;

- степень полного биоразложения ПАВ $X_{полн}^{T_{инд}}$ (масс.%) неадаптированным активным илом до достижения адаптации по формуле:

$$X_{полн}^{T_{инд}} = (ХПК_{ВХ} - ХПК_{ВЫХ}) / (ХПК_{ВЫХ} - ХПК_{КОНТ}).$$

Пример 1.

Вышеуказанным способом были проведены испытания предложенного состава из синтетических высших жирных спиртов гомологов алкилсульфатов натрия фракции С12, С13, С14, полученных через синтетические высшие кислоты из парафина в процессе ректификации широких фракций С20-С10 путем отбора гомологов в следующем соотношении (масс.%):

С14 - 70 ± 3 ;
С13 - 22 ± 3 ;
С12 - остальное.

Пример 2.

Вышеуказанным способом были проведены испытания предложенного состава синтетических гомологов альфа-олефинсульфонатов фракции С12-С14, полученных из а-олефинов путем смешения гомологов С14-С12 с получением смеси гомологов, содержащей (масс.%):

С14 - 70 ± 3 ;
С13 - 22 ± 3 ;
С12 - остальное.

Пример 3. Вышеуказанным способом были проведены испытания предложенного состава синтетических гомологов альфа-олефинсульфонатов фракции С12-С14, полученных из а-олефинов путем смешения гомологов С14-С12 с получением смеси гомологов, содержащей (масс.%):

С14 - 70 ± 3 ;
С13 - 22 ± 3 ;
С11 и ниже - 0,5;
С12 - остальное.

Сравнение показателей биоразлагаемости некоторых распространенных ПАВ,

соответствующих Требованиям к ПАВ для аСМС и ТБХ ГОСТ 32479-2013 (Постановление ЕСиП 31.03.2004 «О детергентах» 648/2004/ЕС) с полной биоразлагаемостью за 28 суток не менее 70% и предложенных составов приведены в таблице 1.

5 Таблица 1. Сравнение показателей биоразлагаемости.

Номер примера	Известные составы	Предлагаемые составы
10 Пример 1.	Алкилсульфаты натрия фракции C9, C10, C11, C12 (из синтетических высших жирных спиртов через синтетические высшие кислоты из n-парафина: $T_{инд}=7\pm 1$ сут, $X^{28}_{полн}=77\%$	Алкилсульфаты натрия фракции C12, C13, C14 из синтетических высших жирных спиртов через синтетические высшие кислоты из парафина: $T_{инд}=3\pm 0,5$ сут, $X^{28}_{полн}=93\%$, $X^{T_{инд}}_{полн}=95\%$
15 Пример 2.	Альфа-олефинсульфонаты фракции C12, C10, C8 (синтетические из а-олефинов: $T_{инд}=8$ сут, $X^{28}_{полн}=82\%$	Альфа-олефинсульфонаты фракции C12, C14 синтетические из а-олефинов: $T_{инд}=3$ сут, $X^{28}_{полн}=90\%$, $X^{T_{инд}}_{полн}=92\%$
20 Пример 3	Альфа-олефинсульфонаты фракции C12, C10, C8 (синтетические из а-олефинов: $T_{инд}=8$ сут, $X^{28}_{полн}=82\%$	Альфа-олефинсульфонаты фракции C12, C14 синтетические из а-олефинов со следами фракции C11 и ниже – 0,5%: $T_{инд}=3$ сут, $X^{28}_{полн}=90\%$, $X^{T_{инд}}_{полн}=92\%$
25		

30 Как следует из данных табл. 1, использование предложенных составов ПАВ позволяет повысить их биоразлагаемость, что благоприятно сказывается на чистоте воды в водоемах, так как достигается полная биоразлагаемость ПАВ $X^{28}_{полн}$ более 90% в два раза быстрее, чем в примере 1 и почти в 3 раза по примеру 2 и 3.

35 Таким образом, за счет отбора в состав СМС таких СПАВ способных быстро за 1-3 суток адаптировать ил, который затем потребляет СПАВ на 90-95%, заявленный технический результат достигнут.

(57) Формула изобретения

40 Состав синтетических моющих средств на основе синтетических поверхностно-активных веществ, содержащий гомологи C14, C13, C12 с показателями биоразлагаемости $T_{инд}$ не более 6 сут и полной биоразлагаемости $X^{T_{инд}}_{полн}$ в момент $T_{инд}$ более 85% в следующем соотношении (мас.%): C14 - 70±3; C13 - 22±3; C11 и ниже - 0-0,5; C12 - остальное.

45