

СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФОВ СТАБИЛИЗИРОВАТЬ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

М.М. Герцен, Е.Д. Дмитриева

Тульский государственный университет, г. Тула

Изучена стабилизирующая способность гуминовых кислот торфов по отношению к нефти и нефтепродуктам. Выявлено, что максимально стабилизируют водные эмульсии гексадекана и дизельного топлива гуминовые кислоты тростникового низинного и сфагнового верхового торфа, что связано с развитостью периферической гидрофобной части данных гуминовых кислот, с которой в большей степени осуществляется взаимодействие молекул углеводов, обеспечивающее образование ассоциатов с капельками нефти. Установлено, что в присутствии гуминовых кислот торфов наилучшим образом стабилизировались нефтяные эмульсии, что объясняется характером взаимодействия гуминовых кислот с n-алканом только за счет гидрофобных связей, при этом нефть связывается с гуминовыми кислотами и ароматическими, и углеводородными фрагментами.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, нефть и нефтепродукты, стабилизирующая способность, коэффициент пропускания, эмульсия нефти

Проблема охраны окружающей среды приобретает особую остроту в связи с загрязнением водных и почвенных экосистем нефтью и нефтепродуктами. Наиболее ощутимо эти воздействия проявляются при добыче нефти, ее переработке, транспортировке, из-за технологических и аварийных выбросов продукции в окружающую среду.

На данный момент известно три способа очистки водных сред от нефтяных загрязнений: механический, физико-химический и биологический. Механическая очистка подразумевает отстаивание и фильтрацию загрязнений, что, во-первых, не решает проблему очистки от растворенных элементов, а, во-вторых, – проблему утилизации самих загрязнений, которые остаются практически в неизменном виде. Пример физического способа очистки – сжигание и термическая десорбция (крекинг) [1], при этом из-за недостаточно высокой температуры в атмосферу попадают продукты возгонки и неполного окисления нефти. Химический способ частично решает проблему

очистки от растворенных соединений из-за неразработанной технологии утилизации отходов. Биологический ущерб от применения диспергаторов оказался больше, чем ущерб, который можно было ожидать от загрязнения только нефтью, так как эти соединения крайне токсичны. Кроме того, необходимо учесть высокую стоимость самих реактивов и необходимость их точной дозировки [2].

Альтернативным направлением рекультивации загрязненных территорий можно считать методы деструкции нефти и нефтепродуктов природными, экологически-чистыми сорбентами на основе гуминовых кислот (ГК) [2]. Изучение влияния гуминовых кислот торфов по отношению к нефти представляет большой практический интерес для поиска новых детоксицирующих агентов растительного происхождения, использование которых не сопряжено с опасностью вторичного загрязнения.

С этих позиций весьма перспективным представляется использование высокодисперсных твердых частиц в качестве альтернативы молекулярным химическим дисперсантам и разработкам технологий, основанных на образовании устойчивых эмульсий «нефть в воде», стабилизированных минеральными частицами, за счет образования ими ассоциатов с капельками нефти и их последующей миграцией в донные слои, с дальнейшей биодegradацией нефтяных углеводородов. Образование таких эмульсий, стабилизированных высокодисперсными твердыми частицами, лежит в основе самоочищения прибрежных экосистем, загрязненных нефтяными углеводородами.

Целью данной работы является изучение стабилизирующей способности гуминовых кислот торфов по отношению к углеводородам нефти в водных средах.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись гуминовые кислоты торфов Тульской области: тростникового низинного (ТНТ), черноольхового низинного (ЧНТ), сфагнового верхового (СВТ) и сфагнового переходного (СПТ) [3], выделенные по методике, описанной в ранее опубликованных работах [4-5].

Растворы ГК в концентрации 50 мг/л готовили растворением точных навесок гуминовых кислот в 0.1 М NaOH; добавлением 0.05 М HNO₃ или 0.05 М NaOH добивались нейтрального значения pH (контроль pH-метром Анион 4154) и доводили растворы до метки раствором фонового электролита – 0.1М NaNO₃[6].

Для исследования стабилизации нефтяных эмульсий в присутствии гуминовых кислот вносили раствор ГК концентрации

50 мг/л, и 2% по объему модельного загрязнителя. При проведении экспериментов контролем служил раствор загрязнителей в стерильной воде.

Для изучения влияния препаратов ГК на агрегатное состояние нефтепродуктов растворы помещали в ультразвуковую баню на 2 мин, выдерживали в течение 1 сут. Пробы отбирали на глубине 4 см, измеряли оптическую плотность при 535 нм на спектрофотометре СФ-104 [7]. Полученные значения оптических плотностей пересчитывали на коэффициент пропускания (T , %), значения которого служили критерием стабильности эмульсии нефти в воде, по формуле (1) [8-9]:

$$T = 10^{-D} \cdot 100\% \quad (1)$$

где D – оптическая плотность.

В качестве модельных загрязнителей выбраны следующие объекты: гексадекан – представитель легкой фракции нефти, дизельное топливо с заправки Роснефть и нефть с нефтеперерабатывающего завода АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ». Эксперимент проводили в пресной воде при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Известно, что время локализации разлива нефти и нефтепродуктов на воде не должно превышать 4 часа [9], а «временные окна» оптимального применения диспергентов в зависимости от типа нефти [10] оцениваются до 5 часов. Ввиду этого, сравнение стабилизирующей способности ГК проводили в среднем через четыре часа после смешения компонентов. Дополнительные измерения проводили через 2, 4, 6 и 26 часов.

Получены данные по стабилизации водных эмульсий загрязнителей – гексадекана (рис. 1), дизельного топлива (рис. 2) и нефти (рис. 3) гуминовыми кислотами торфов различного происхождения.

Гуминовые кислоты торфов стабилизируют эмульсию гексадекана в воде (рис. 1). Значения коэффициента пропускания водной эмульсии гексадекана в присутствии гуминовых кислот на 5-14% меньше, чем в контрольном образце (рис. 1). Максимальный стабилизирующий эффект отмечен у гуминовых кислот (ТНТ) и гуминовых кислот (СВТ). Величина пропускания (T) эмульсии гексадекана в присутствии ГК (ТНТ) и ГВ (СВТ) через 2 часа от начала эксперимента на 14-15% ниже, чем в контрольном образце. К моменту окончания эксперимента, через 26 часов, значения коэффициента пропускания водной эмульсии гексадекана в присутствии этих же ГК были на 8-10% меньше относительно контроля.

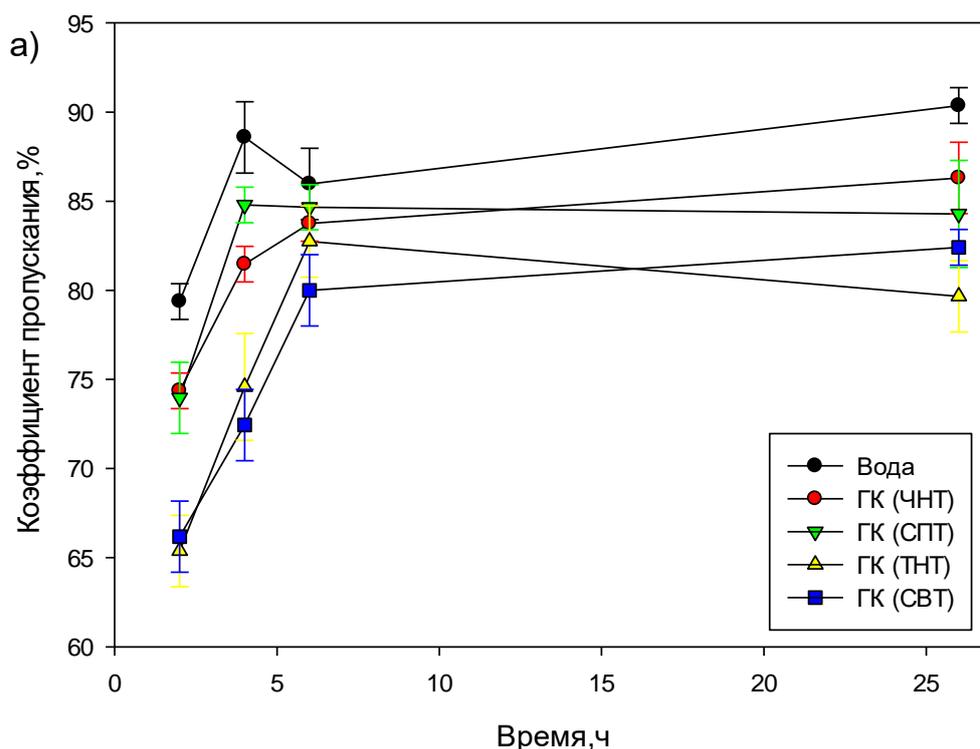


Рис. 1. Стабилизация эмульсии гексадекана гуминовыми кислотами торфов

Так как отличительной особенностью гуминовых кислот является амфифильность, определяемая наличием в составе молекул как гидрофильной, так и гидрофобной частей, то чем больше гидрофильность ГК, тем выше их способность к стабилизации мицелл нефти в воде. Гуминовые кислоты торфов по увеличению стабилизирующей способности водной эмульсии гексадекана можно расположить в следующий ряд: ГК(ТНТ)>ГК(СВТ)>ГК(СПТ)>ГК(ЧНТ), из которого следует, что максимальный стабилизирующий эффект проявляют гуминовые кислоты (ТНТ), отличающиеся развитостью периферической гидрофобной части [11], с которой в большей степени осуществляется взаимодействие молекул гексадекана, следовательно, происходит образование ими ассоциатов с капельками нефти и нефтепродуктов.

В работе [12] описывается очистка водоносного горизонта от дизельного топлива с помощью ГК в качестве промывочного агента, связывание ГК нефтепродуктов приводило к увеличению их водной растворимости в 2-10 раз, как следствие, ускорению биодеградации загрязнителей *insitu*. Эксперимент [13] продемонстрировал уменьшение

времени полной очистки водоносного горизонта от дизельного топлива в присутствии гуминовых кислот в 6 раз. На основании этого было решено провести эксперимент по стабилизации эмульсии дизельного топлива в воде (рис. 2).

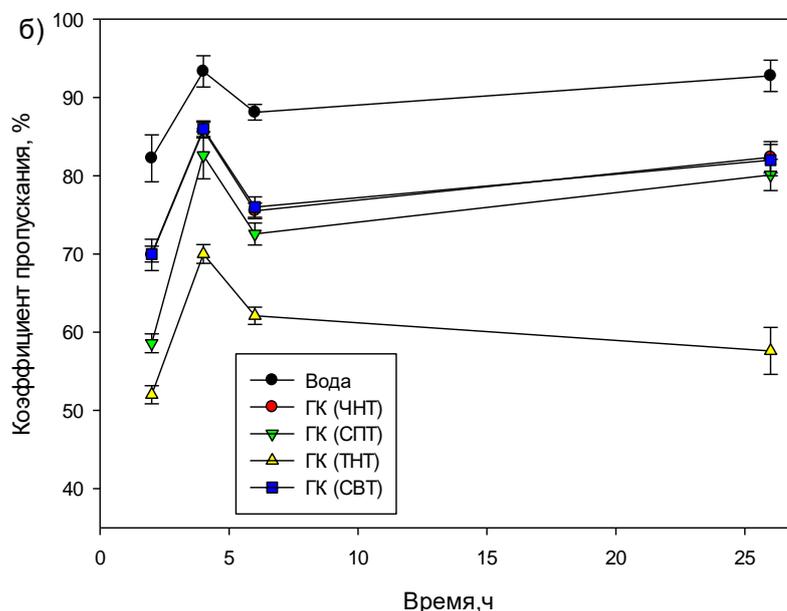


Рис. 2. Стабилизация эмульсии дизельного топлива гуминовыми кислотами торфов

Установлено, что гуминовые кислоты торфов также стабилизируют эмульсию дизельного топлива (рис. 2). Разница в значениях коэффициентов пропускания была видна спустя 6 часов после начала эксперимента. Величина пропускания данной эмульсии в присутствии ГК уменьшилась на 12-26 % относительно контроля, к окончанию эксперимента, через 26 часов, уменьшилась в 1.5 – 2 раза за счет образования структурно-механического барьера на поверхности капель эмульсии, препятствующего их коалесценции. При этом минимальное значение коэффициентов пропускания наблюдалось в присутствии ГК (ТНТ) и ГК (СВТ); значения 49% и 47% соответственно (рис. 2).

Изучали стабилизирующую способность нефтяных эмульсий в присутствии гуминовых кислот торфов (рис. 3). Присутствие ГК стабилизировало эмульсии нефти в воде. ГК (ТНТ) и ГК(СВТ) продемонстрировали максимальную стабилизирующую способность, значения T при $\tau=2$ часа в 4 раза, а к моменту окончания эксперимента в 2 раза меньше показателей контроля (рис. 3).

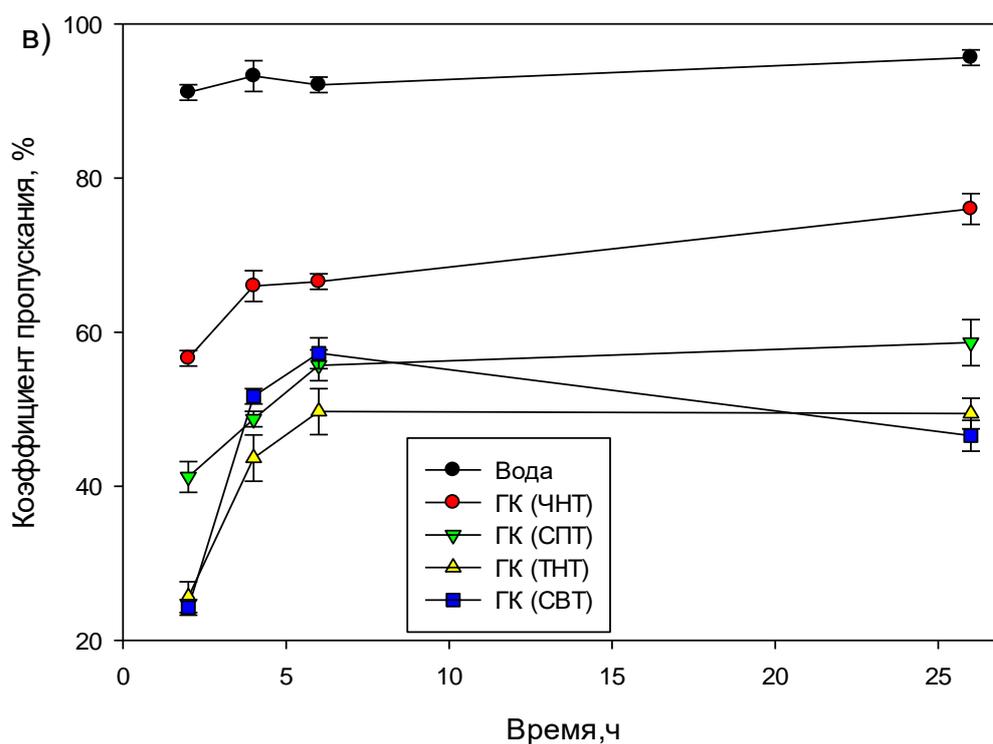


Рис. 3. Стабилизация эмульсии нефти гуминовыми кислотами торфов

На начальном этапе стабилизации эмульсии, через 2 часа, лучше всего стабилизируют эмульсию нефти ГК (ТНТ); ряд по уменьшению стабилизирующей способности ГК: ГК(ТНТ)>ГК(СВТ)>ГК(СПТ)>ГК(ЧНТ), в конце эксперимента, через 26 часов, максимальный стабилизирующий эффект наблюдался у ГК (СВТ).

Применение гуминовых кислот, являющихся амфотерными амфифильным ионофорными редокс-соединениями, для очистки гидросферы от нефтепродуктов реализуется благодаря их действию в качестве стабилизаторов эмульсии нефти в воде путем образования структурно-механического барьера (рис. 4) вокруг нефтяных капель, что является особым достоинством предложенного метода, так как благодаря необратимости данного процесса предотвращается возможное высвобождение связанной нефти.

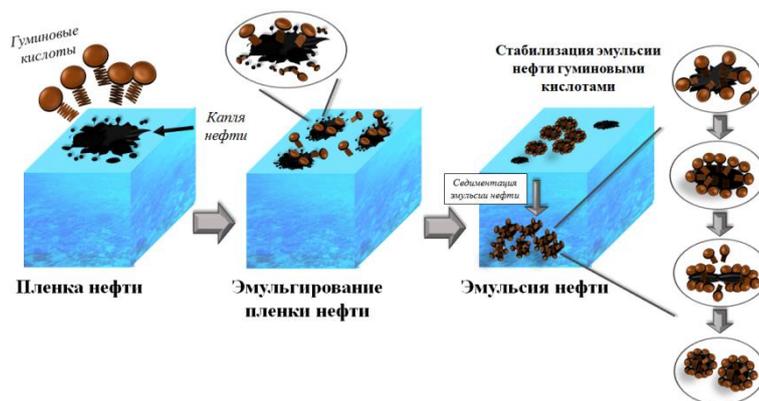


Рис. 4. Образование структурно-механического барьера вокруг нефтяных капель молекулами гуминовых кислот

Гидрофильные группы в молекулах гуминовых кислот обеспечивают их растворимость в воде, а достаточно длинные углеводородные радикалы – растворимость в углеводородах. Образующаяся эмульсия нефти с гуминовыми кислотами оседает в толще воды, становясь доступной для биоразложения аборигенными микроорганизмами за счет деструкции нефтяных мицелл. Таким образом, обеспечивается очистка водной поверхности от нефтяных загрязнений (рис. 4).

Заключение

Установлено, что водные эмульсии гексадекана и дизельного топлива, модельных объектов легкой фракции нефти, наиболее стабильны в присутствии гуминовых кислот тростникового низинного и сфагнового верхового торфа, отличающихся развитостью периферической гидрофобной части, с которой в большей степени осуществляется взаимодействие молекул углеводородов, следовательно, происходит образование ими ассоциатов с капельками нефти и нефтепродуктов.

Выявлено, что в присутствии гуминовых кислот торфов наилучшим образом стабилизировались нефтяные эмульсии, значения коэффициента пропускания ниже на 10-62%, чем у эмульсий дизельного топлива, и на 18-50%, чем у гексадекана. Это может быть связано с характером взаимодействия: ГК и n-алкан могут взаимодействовать только за счет гидрофобных связей, тогда как сама нефть связывается с ГК и ароматическими, и углеводородными фрагментами. ГК (СВТ) и (ТНТ) лучше всего стабилизировали эмульсию нефти в воде и к моменту завершения эксперимента величина T уменьшилась на 8 и 10% соответственно. В связи с этим, гуминовые кислоты тростникового низинного и сфагнового верхового торфа являются перспективными

эмульгирующими агентами для утилизации нефти и нефтепродуктов в водных средах.

Работа выполнена в рамках Гранта ректора ТулГУ для молодых учёных № 8875ГРР от 01.08.2020.

Список литературы

1. Вронский В.А. Прикладная экология. Ростов-на-Дону: Изд-во Феникс. 1996. 512 с.
2. Гречищева Н.Ю., Мещеряков С.В. Технология восстановления почв, за-грязненных нефтью и нефтепродуктами. Справочник. М.: Изд-во РЭФИА. НИА. При-рода. 2003. 258 с.
3. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Химические и биологические свойства торфов Тульской области // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2013. №3. С. 253 - 264.
4. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В. Молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ и гиматомелановых кислот торфов различного генезиса Тульской области // Химия растительного сырья. 2017. №4. С. 187 - 194.
5. Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Сюндюкова К.В. Электрофоретический анализ гуминовых веществ различного происхождения в полиакриламидном геле в присутствии денатурирующих агентов // Международный Научный Институт «Educatio». № 4 (2). 2014. С. 152 - 154.
6. Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. Влияние рН среды на связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами торфов // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. 2017. Т. 159, кн. 4. С. 575 - 588.
7. Семенов А.А. Влияние гуминовых кислот на устойчивость растений и микроорганизмов к воздействию тяжелых металлов. М.: МГУ. 2009. 26 с.
8. Гречищева Н.Ю. Разработка научных основ применения гуминовых веществ для ликвидации последствий нефтезагрязнения почвенных и водных сред М.: МГУ. 2016. 326 с.
9. Гречищева Н.Ю., Щукина В.Д., Холодов В.А., Лазарева Е.В., Парфенова А.М., Мещеряков С.В., Перминова И.В. Оценка способности гуминово-глинистых комплексов стабилизировать эмульсии нефти в воде // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2014. №. 9. С. 51 - 55.
10. Постановление Правительства РФ от 21.08.2000 N 613 (ред. от 14.11.2014) «О неотложных мерах по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов» (вместе с «Основными требованиями к разработке планов по предупреждению и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов»)

11. Дмитриева Е.Д., Глебов Н.Н., Леонтьева М.М., Сюдюкова К.В. Связывающая способность гуминовых веществ торфов и гиматомелановых кислот по отношению к полиароматическим углеводородам (на примере нафталина) // Вестник Томского государственного ун-та. Химия. 2017. № 7. С. 8 - 23.
12. Войно Д. А. Процесс очистки природных вод от гуминовых веществ с использованием электроразрядного реактора. Томск: Томский политехнический институт. 2016. 124 с.
13. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв: Учебник. М.: Изд-во Высшая школа. 2005. 558 с.

Об авторах:

ДМИТРИЕВА Елена Дмитриевна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Естественнонаучного института, Тульский государственный университет, e-mail:dmitrieva_ed@rambler.ru

ГЕРЦЕН Мария Михайловна – аспирант кафедры химии Естественнонаучного института, Тульский государственный университет, e-mail:mani.leontyeva@gmail.com

ABILITY OF HUMIC ACIDS OF PEATS TO STABILIZE OIL AND PETROLEUM PRODUCT EMULSIONS

E.D. Dmitrieva, M.M. Gertsen

Tula State University, Tula

The stabilizing ability of humic acids of peats in the relation to oil and petroleum products was studied. It was revealed that the humic acids of reed fen and sphagnum highmoor peats are the most stable in water emulsions of hexadecane and diesel fuel, which is associated with the development of the peripheral hydrophobic part of these humic acids, with which the interaction of hydrocarbon molecules to a greater degree ensures the formation of associates with droplets oil. It was established that in the presence of humic acids of peats, oil emulsions were best stabilized, which is explained by the nature of the interaction of humic acids with n-alkane only due to hydrophobic bonds, while oil binds to humic acids and aromatic and hydrocarbon fragments.

Keywords: *humic acids, oil and petroleum products, stabilizing capacity, transmission coefficient, oil emulsion*