

ВЛИЯНИЕ АБИОТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ СРЕДЫ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Е.Д. Дмитриева, М.М. Герцен

Тульский государственный университет, г. Тула

Изучена стабилизирующая способность гуминовых кислот торфов различного генезиса по отношению к нефти и нефтепродуктам в условиях абиотического стресса. Установлено, что универсальными стабилизирующими агентами по отношению к гексадекану, дизельному топливу и сырой нефти, действующими как в соленой воде при комнатной температуре, так и в пресной воде при пониженной температуре, являются гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа: за все время проведения эксперимента величина пропускания эмульсий токсикантов уменьшилась на 11-32% относительно контроля. Выявлены сходства по результатам стабилизирующей способности эмульсии гексадекана и дизельного топлива при повышенной солености и пониженной температуре: максимальный стабилизирующий эффект проявляют гуминовые кислоты, относящиеся к одному типу исходного материала; разность коэффициентов пропускания относительно контроля составила 2%.

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

Естественное самоочищение природных объектов от нефтяного загрязнения – длительный процесс, особенно в условиях пониженного температурного режима [1]. Современные темпы развития нефтедобычи и нефтепереработки требуют эффективных методов, позволяющих в короткие сроки нейтрализовать последствия воздействия на водоемы нефти и нефтепродуктов. Восстановление загрязненных углеводородами нефти водных сред в настоящее время достигается четырьмя основными способами: механическая очистка, химическая очистка, физико-химическая очистка, биологическая очистка. Критерием для выбора способа очистки является классификация нефтяных примесей, которые подразделяются на следующие категории: легко отделимые, трудноудаляемые, растворимые. Трудноудаляемые виды примесей составляют большую часть нефтяных загрязнений, находясь в капельном (грубодисперсном) состоянии в зависимости от количества образуют на водной поверхности плавающую пленку или цельный поверхностный слой. Легко отделимые примеси при соединении с водой образуют

устойчивые эмульсии, способные сохраняться в воде достаточно длительное время, но при соответствующей обработке легко удаляются. Доля растворимых соединений при нефтяных загрязнениях минимальна, что связано с плохой растворимостью органических компонентов, составляющих структуру нефти и нефтепродуктов. Однако при достаточно длительном контакте нефтяных углеводородов с водой концентрация водорастворимых соединений постепенно увеличивается.

Эффективным в настоящее время является применение методов физико-химической очистки водных сред от нефтепродуктов [2]. Выбор сорбента зависит от ряда факторов: масштаба загрязнения, этапа очистки, требуемого качества очистки и состояния загрязняющих нефтепродуктов. В этом направлении происходит активный поиск путей улучшения качества уже существующих веществ и разработка новых. Наиболее перспективными с данной точки зрения являются природные сорбенты на основе гуминовых кислот (ГК) [3]. Известно, что гуминовые кислоты способны ускорять процессы абиотического и биотического разложения различных экотоксикантов: увеличивают растворимость высокогидрофобных хлорорганических пестицидов в воде и ускоряют фотолиз полиароматических углеводородов [4]. Благодаря редокс-медиаторным свойствам гуминовые кислоты выступают как терминальные акцепторы электронов, ускоряя процессы анаэробного разложения органических загрязняющих веществ [5]. Авторы предположили [6], что инактивирующая способность гуминовых кислот по отношению к углеводородам нефти аналогична действию поверхностно-активных веществ. ГК влияют на дисперсное состояние эмульгированных нефтепродуктов, уменьшая размер и число капель в водных эмульсиях нефти. Изучение стабилизирующих свойств гуминовых кислот по отношению к нефти представляет большой практический интерес для поиска новых детоксицирующих агентов, использование которых не сопряжено с опасностью вторичного загрязнения и универсально действующих не зависимо от абиотических условий среды.

Целью данной работы является изучение влияния стрессовых факторов среды на стабилизацию нефтяных эмульсий в присутствии гуминовых кислот.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны гуминовые кислоты торфов различного генезиса Тульской области: тростникового низинного (ТНТ), черноольхового низинного (ЧНТ), сфагнового верхового (СВТ) и сфагнового переходного (СПТ) [7-8]. Рабочие растворы гуминовых кислот (50 мг/л) готовили растворением навесок сухого препарата ГК в 0.1 М NaOH; нейтрального значения pH добивались добавлением 0.05 М

HNO₃ или 0.05 М NaOH (рН-метр «Анион 4154»), затем доводили до метки раствором фонового электролита – 0.1М NaNO₃ [9].

Изучение стабилизирующей способности ГК проводили согласно методикам, описанным в ранее опубликованных работах [10-11] проводили в условиях пониженной температуры (10°С) и повышенной солености среды (3% NaCl). Нефтепродукты наносили на поверхность воды и вносили раствор ГК в отношении (по объему) 10:1 [1]. Согласно ПП РФ № 613 время локализации разлива нефти и нефтепродуктов на воде не должно превышать 4 часов, а «временные окна» оптимального применения диспергентов в зависимости от типа нефти оцениваются до 5 часов [12]. Ввиду этого, сравнение стабилизирующей способности ГК проводили в среднем через четыре часа после смешения компонентов. Дополнительные измерения проводили через 2 часа, 4 часа, 6 часов и 26 часов. Контролем являлись эмульсии углеводородов нефти без добавления гуминовых кислот.

Критерием стабильности эмульсии углеводородов являлась величина коэффициента пропускания (Т, %) анализируемых систем при 535 нм [1, 10-13].

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

где D – оптическая плотность.

Модельные загрязнители выбраны в зависимости от температурных диапазонов кипения – гексадекан, дизельное топливо (ДТ) заправки Роснефть и сырая нефть с нефтеперерабатывающего завода АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ».

Результаты и обсуждение

Известно [1], что ведущая роль в снижении токсического воздействия нефтяных загрязнений на водную среду принадлежит образованию нефтеминеральных агрегатов (НМА). Нефть в составе НМА находится в инкапсулированном состоянии, что предотвращает ее прилипание к компонентам донных отложений и минимизирует токсичность для бентосных организмов. Наибольшей интенсивностью данный процесс характеризуется в прибрежных водах, где наблюдается высокая концентрация взвешенных частиц за счет взмучивания донных отложений и высокой энергии смешения волн. Образование НМА в прибрежных зонах снижает способность нефти к адгезии на береговых линиях, приводит к увеличению контактной поверхности с водной средой, делая нефть более доступной для процесса ее деградации под воздействием ГК.

Полученные данные по стабилизации эмульсии различных модельных токсикантов гуминовыми кислотами в соленой воде и при пониженной температуре при комнатной температуре приведены на рисунке 1.

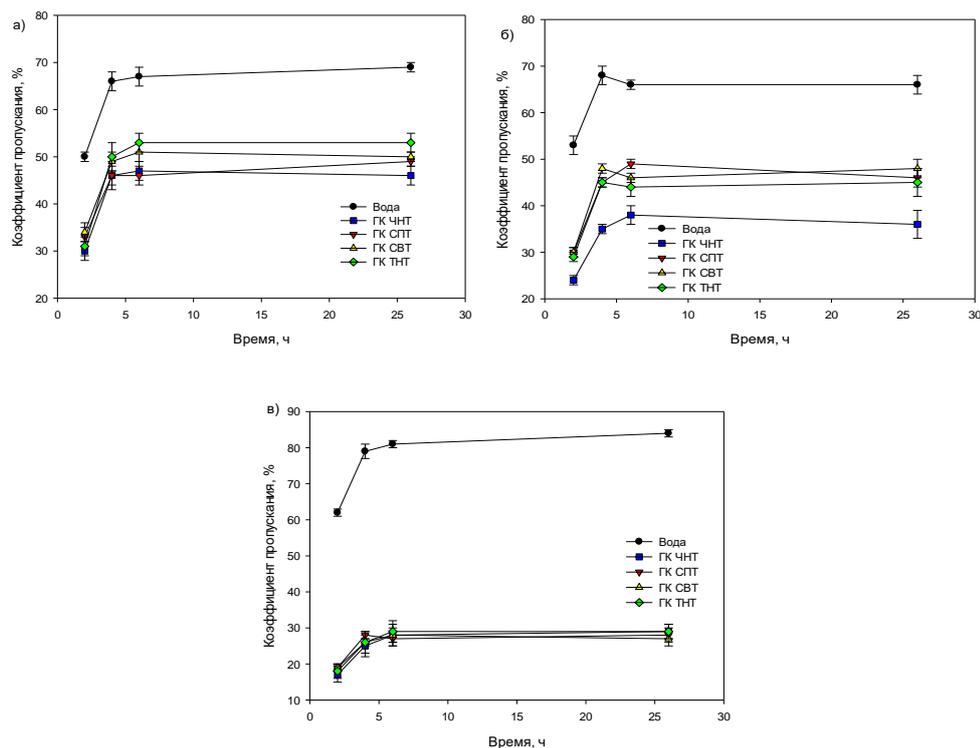


Рис. 1. Стабилизация эмульсии: а – гексадекана; б – дизельного топлива; в – нефти гуминовыми кислотами в условиях повышенной солености

Видно, что ГК стабилизируют эмульсию гексадекана в воде при повышенной солености среды (рис. 1 а)). Значения коэффициента пропускания водной эмульсии гексадекана в присутствии гуминовых кислот на 16-23% меньше, чем в контроле. ГК ЧНТ обладают максимальным стабилизирующим эффектом. Коэффициент пропускания эмульсии гексадекана с ГК ЧНТ в условиях повышенной солености спустя 2 часа от начала эксперимента ниже на 20% по сравнению с контрольным образцом, а спустя 26 часов на 23%.

Эксперимент по стабилизации эмульсии дизельного топлива в воде при повышенной солености установил, что гуминовые кислоты стабилизируют эмульсию дизельного топлива (рис. 1 б)). Максимальная разница в значениях коэффициентов пропускания была видна спустя 4 часа после начала эксперимента. Величина пропускания данной эмульсии в присутствии ГК уменьшилась на 23-29 % относительно контроля через 2 часа, а к окончанию эксперимента, через 26 часов, - на 18-30%. При этом минимальное значение коэффициентов пропускания наблюдалось в присутствии гуминовых кислот ЧНТ 24% спустя 2 часа и 36% через 26 часов, что на 30% меньше показателей контроля.

Гуминовые кислоты стабилизируют эмульсии нефти в воде при повышенной солености. Значения коэффициента пропускания через 2 часа в 3,2-3,6 раза меньше относительно контроля, а по истечению времени в 2,4-3 раза (рис. 1 в)).

Изучали стабилизирующую способность гуминовых кислот по отношению к модельным токсикантам в условиях пониженной температуры (рис. 2).

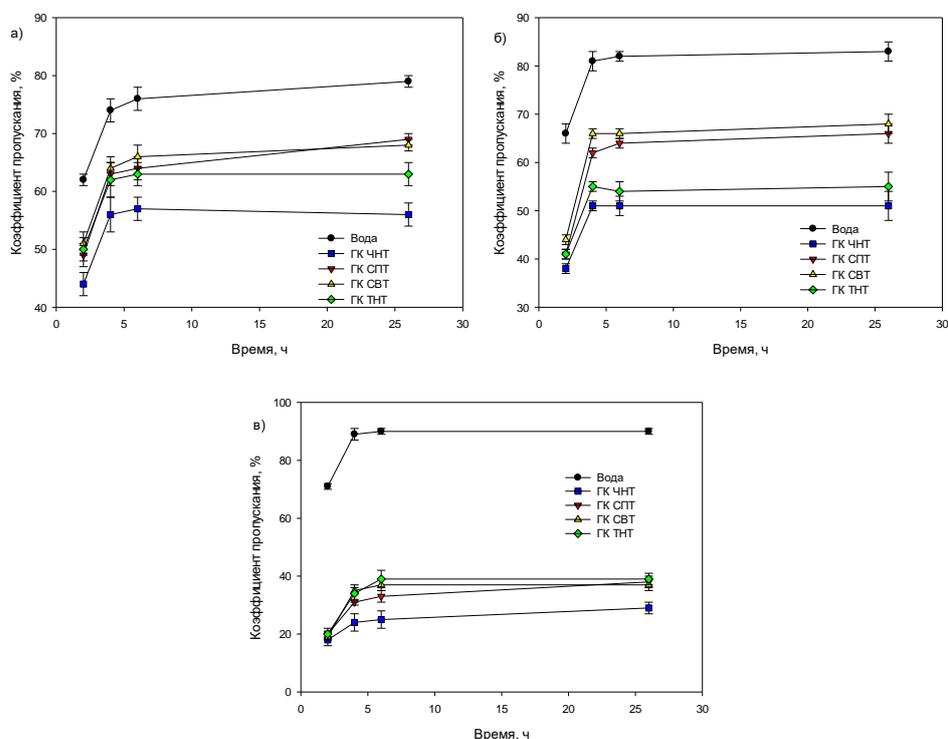


Рис. 2. Стабилизация эмульсии: а – гексадекана; б – дизельного топлива; в – нефти гуминовыми кислотами в условиях пониженной температуры

Гуминовые кислоты при пониженной температуре стабилизируют эмульсию гексадекана в воде (рис. 2 а). Значения коэффициента пропускания водной эмульсии гексадекана в присутствии гуминовых кислот при пониженной температуре на 18-23% меньше, чем в контроле. Максимальный стабилизирующий эффект продемонстрировали гуминовые кислоты ЧНТ, также как в вариантах опыта в условиях повышенной солености и гуминовые кислоты ТНТ. Величина пропускания (Т) эмульсии ГК ЧНТ через 2 часа составила 50 % для ГК ТНТ, 44% для ГК ТНТ, что на 12% и 18 % меньше относительно контроля, к моменту окончания эксперимента, через 26 часов, значение коэффициента пропускания составили 63 % ГК ТНТ и 56 % ГК ЧНТ на

16% и 23% меньше относительно контроля.

Установлено, что гуминовые кислоты стабилизируют эмульсию дизельного топлива (рис. 2 б). Величина пропускания данной эмульсии в присутствии ГК уменьшилась на 11-32 % относительно контроля за все время эксперимента. Максимальный стабилизирующий эффект отмечен у гуминовых кислот черноольхового низинного и тростникового низинного торфа.

Изучали стабилизирующую способность нефтяных эмульсий в присутствии ГК торфов при пониженной температуре (рис. 2 в)). Гуминовые кислоты ЧНТ продемонстрировали максимальную стабилизирующую способность, значения T в 3-4 раза меньше показателей контроля, что составляло 18% через 2 часа и 29% по истечению 26 часов. В нефтяных эмульсиях при пониженной температуре показатели контроля оказались выше, чем значения при повышенной солености на 6-9%, что связано с более медленным растеканием нефти при пониженной температуре и возрастанием ее вязкости.

Выявлены сходства по результатам стабилизирующей способности эмульсии гексадекана и дизельного топлива при повышенной солености и пониженной температуре. Во-первых, максимальный стабилизирующий эффект представляют гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа, во-вторых, разность коэффициентов пропускания относительно контроля составила 2%.

В лабораторных экспериментах анализируемые образцы ГК показали себя как эффективные стабилизирующие агенты по отношению к модельным нефтепродуктам при различных абиотических условиях: наблюдается значительное снижение величины T в присутствии гуминовых кислот уже через 2 часа с момента начала эксперимента. Полученные результаты соответствуют данным по стабилизации нефтяной эмульсии в пресной воде при комнатной температуре гуминово-глинистыми комплексами на основе каолинита и гуминовых веществ [1, 13]. Аналогичные закономерности продемонстрированы образцами ГК в пресной воде при комнатной температуре [10]. Использование анализируемых гуминовых кислот не привело к существенному различию стабилизирующего действия водных эмульсий нефтепродуктов в соленой воде и при пониженной температуре, когда углеводороды имеют повышенную вязкость (ДТ и нефть) или находятся в твердом состоянии (гексадекан). Небольшое снижение стабильности водной эмульсии нефтяных углеводородов наблюдается в присутствии гуминовых кислот ЧНТ. Данный факт обусловлен повышенным содержанием в их структуре ароматических фрагментов [14] и высокой гидрофобностью.

Таким образом, независимо от модельного токсиканта и условий проведения эксперимента [10], эффективными стабилизаторами

нефтяных эмульсий являются ГК ТНТ и ГК ЧНТ, характеризующиеся относительно высоким содержанием ароматических фрагментов [8]. Высокая эффективность стабилизации нефтяных эмульсий ГК обусловлена способностью нефти связываться как с ароматическими, так и алифатическими фрагментами гуминовых кислот; тогда как гексадекан и дизельное топливо взаимодействуют только с периферической частью ГК посредством гидрофобных взаимодействий.

Заключение

Установлено, что универсальными стабилизаторами эмульсии гексадекана, дизельного топлива и нефти в условиях повышенной солености среды при комнатной температуре являются гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа: спустя 26 часов эксперимента коэффициент пропускания эмульсий нефтепродуктов ниже контроля на 23-30%. Данный факт обусловлен повышенным содержанием в структуре ГК ЧНТ ароматических фрагментов и их высокой гидрофобностью. Результаты эксперимента согласуются с ранее полученными по изучению стабилизирующей способности ГК по отношению к нефтепродуктам в пресной воде при комнатной температуре [10], что свидетельствует об перспективности применения препаратов ГК даже в соленой воде.

В условиях пониженной температуры среды в пресной воде максимально стабилизируют эмульсии модельных нефтепродуктов ГК ЧНТ, аналогично вариантам опыта в условиях повышенной солености, и ГК ТНТ, так же отличающиеся относительно высоким содержанием ароматических фрагментов. Величина пропускания (T) эмульсии гексадекана и дизельного топлива ГК ЧНТ и ГК ТНТ уменьшилась на 11-32 % относительно контроля за все время эксперимента. Высокая эффективность стабилизации нефтяных эмульсий гуминовыми кислотами обусловлена способностью нефти связываться, как с ароматическими, так и алифатическими фрагментами ГК; тогда как гексадекан и ДТ взаимодействуют только с периферической частью гуминовых кислот посредством гидрофобных взаимодействий.

Выявлены сходства по результатам стабилизирующей способности эмульсии гексадекана и дизельного топлива при повышенной солености и пониженной температуре. Во-первых, максимальный стабилизирующий эффект представляют гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа, во-вторых, разность коэффициентов пропускания относительно контроля составила 2%. Однако в нефтяных эмульсиях показатели контроля в присутствии данных ГК оказались выше, чем значения при повышенной солености на 6-9%, что связано с более медленным растеканием нефти при пониженной температуре и возрастанием ее вязкости.

Работа выполнена в рамках Гранта правительства Тульской области в

Список литературы

1. Гречищева Н.Ю. Разработка научных основ применения гуминовых веществ для ликвидации последствий нефтезагрязнения почвенных и водных сред М.: МГУ. 2016. 326 с.
2. Иваненко Н.В. Экологическая токсикология. Учебное пособие. Владивосток: Изд-во ВГУЭС. 2006. 108 с.
3. Гречищева Н.Ю., Перминова И.В., Мещеряков С.В. Перспективность применения гуминовых веществ в технологиях очистки нефтезагрязненных почв // Экология и промышленность России. 2016. Том 20 (№ 1). С. 30 – 36.
4. Ганиев М. М., Недорезков В. Д. Химические средства защиты растений. М.: Колосс. 2006. 248 с.
5. Звягинцев, Д. Г. Почва и микроорганизмы. М.: МГУ. 1987. 256 с.
6. Дагуров А.В., Стом Д.И. О механизме действия гуматов на углеводороды нефти // Естественные науки. 2008. № 4. С. 15–18.
7. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Химические и биологические свойства торфов Тульской области // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2013. №3. С. 253 – 264.
8. 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.
9. 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». 2014. № 4 (2). С. 152 – 154.
10. Герцен М.М., Дмитриева Е.Д. Способность гуминовых кислот стабилизировать эмульсии нефти и нефтепродуктов // Вестник ТвГУ. Серия “Химия”. 2020. №3 (41). С. 103–111.
11. Герцен М.М., Дмитриева Е.Д. Стабилизирующая способность гуминовых веществ и микроорганизмов рода *Rhodococcus* по отношению к нефтепродуктам // Вестник ТвГУ. Серия “Химия”. 2020. №3 (41). С. 112-123.
12. 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»)
13. 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.

14. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Осина К.В. Физико-химические свойства гуминовых веществ торфов Тульской области // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. №1 (35). С. 134–146.

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, заведующая лабораториями кафедры биотехнологии, Тульский государственный университет, e-mail: mani.gertsen@gmail.com

INFLUENCE OF ABIOTIC ENVIRONMENTAL FACTORS ON THE STABILIZATION OF PETROLEUM EMULSIONS IN THE PRESENCE OF HUMIC ACIDS

E.D. Dmitrieva, M.M. Gertsen

Tula State University, Tula

The stabilizing ability of peats humic acids of various genesis in the relation to oil and petroleum products under abiotic stress has been studied. It was found that the universal stabilizing agents to hexadecane, diesel fuel and crude oil, acting both in salt water at room temperature and in fresh water at a low temperature, are humic acids of black alder fen peat: for the entire time of the experiment, the emulsion transmission value toxicants decreased by 11-32% relative to control. The similarities were revealed according to the results of the stabilizing ability of the emulsion of hexadecane and diesel fuel at increased salinity and low temperatures: humic acids belonging to the same type of starting material exhibit the maximum stabilizing effect; the difference in transmittance relative to the control was 2%.

Keywords: *humic acids, oil, oil products, stabilising capacity, transmittance, oil emulsion*