



(51) МПК
B01J 20/24 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013109395/05, 04.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 04.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.03.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2013 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: (см. прод.)

Адрес для переписки:

127576, Москва, ул. Новгородская, 14, к. 2, кв. 80,
 Перминовой И.В.

(72) Автор(ы):

**Перминова Ирина Васильевна (RU),
 Парфенова Аксана Михайловна (RU),
 Лазарева Елена Викторовна (RU),
 Гречищева Наталья Юрьевна (RU),
 Холодов Владимир Алексеевич (RU),
 Щукина Вера Дмитриевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**ПЕРМИНОВА ИРИНА ВАСИЛЬЕВНА
 (RU)**

(54) ГУМИНОВО-ГЛИНИСТЫЙ СТАБИЛИЗАТОР ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ В ВОДЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области природоохранных технологий и может быть использовано для получения стабильной во времени эмульсии нефти или нефтепродуктов в воде. Для получения гуминово-глинистого комплекса осуществляют сорбцию гуминового вещества на поверхности диспергированных частиц глинистых минералов при рН 3-8. Гуминово-глинистый комплекс содержит от 0,5 до 20% гуминовых веществ или их производных, что соответствует 0,3-10% в пересчете на органический углерод, и характеризуется углами смачивания от 30 до 90°. Применение гуминово-глинистого стабилизатора для очистки

поверхности акваторий, загрязненной нефтью или нефтепродуктами, предполагает его нанесение на нефтяную пленку в виде суспензии или порошка с образованием эмульсии нефти в воде. Из-за отрицательной плавуности капельки нефти в составе эмульсии медленно погружаются на дно и интенсивно разлагаются за счет увеличения контактной поверхности с аборигенными микроорганизмами-нефтедеструкторами. Изобретение обеспечивает осуществление процесса очистки без последующей откачки, сбора и утилизации загрязнителей. 6 н. и 13 з.п. ф-лы, 2 ил., 3 пр.

(56) (продолжение):

DE 19633737 A1 (OESTE FRANZ DIETRICH) 26.02.1998; DE 102005017629 A1 (OESTE FRANZ DIETRICH) 21.09.2006; JP H08277274 A (NAT INST RES INORG.) 22.10.1996; KR 20030017800 A (SEO YOUNG JUN) 04.03.2003; RU 2205165 C2 (АГРОСИНТЕЗ) 27.05.2003; RU 2233293 C1 (Шульгин А.И.) 27.07.2004; RU 2404850 C1 (Томский ГУ) 27.11.2010; US 2009/0120872 A1 (Werner Kroh) 14.05.2009.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 20/24 (2006.01)*B01J 20/18* (2006.01)*B01J 20/30* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013109395/05, 04.03.2013**(24) Effective date for property rights:
04.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: **04.03.2013**(43) Application published: **20.07.2013** Bull. № 20(45) Date of publication: **20.09.2014** Bull. № 26

Mail address:

**127576, Moskva, ul. Novgorodskaja, 14, k. 2, kv. 80,
Perminovoj I.V.**

(72) Inventor(s):

**Perminova Irina Vasil'evna (RU),
Parfenova Aksana Mikhajlovna (RU),
Lazareva Elena Viktorovna (RU),
Grechishcheva Natal'ja Jur'evna (RU),
Kholodov Vladimir Alekseevich (RU),
Shchukina Vera Dmitrievna (RU)**

(73) Proprietor(s):

PERMINOVA IRINA VASILEVNA (RU)(54) **HUMIC-LOAMY STABILISER OF OIL EMULSION IN WATER**

(57) Abstract:

FIELD: oil-and-gas industry.

SUBSTANCE: humic substance is sorbed on the surface of dispersed particles of loamy minerals at pH 3-8. Humic-loamy complex contains 0.5-20 % of humic substance or derivatives thereof that makes 0.3-10% in terms of organic carbon and features wetting angles of 30-90 degrees. Application of proposed stabiliser for cleaning the water area surface contaminated with oil or its products involves its application of oil film as

suspension or powder to make oil emulsion in water. Oil drops negative buoyancy makes them slowly immerse to bottom to be decomposed at fast rate owing to increased contact surface with aboriginal microorganisms - oil destructors.

EFFECT: cleaning without evacuation, accumulation and disposal.

19 cl, 2 dwg, 3 ex

Изобретение относится к области природоохранных технологий, коллоидной химии и нанотехнологиям и может быть использовано для получения стабильной во времени эмульсии нефти или нефтепродуктов в воде с целью очистки природных сред, в том числе для ликвидации разливов нефти в открытых акваториях, разрушения пленок на поверхности вод и в прибрежных зонах путем применения экологически безопасных дисперсантов на основе гуминово-глинистого комплекса.

Поступление нефти и нефтепродуктов в России в окружающую среду за счет аварийных ситуаций и несоблюдения технологической дисциплины достигают 4,8 млн. т в год. При этом 30% загрязнений нефтью приходится на бытовые и промышленные отходы, 27% - на суда, 12% - на аварии танкеров и нефтяных платформ, 7% - на атмосферные осадки, 24% - поступление из естественных источников [Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег-лед-вода-взвесь-донные осадки) - М.: Научный Мир, 2004. - 328 с.].

В результате аварий танкеров и буровых платформ сразу выливаются десятки и сотни тысяч тонн нефти, что приводит к катастрофическим последствиям для прибрежных районов. Для локализации разливов нефти и нефтепродуктов на водной поверхности применяются такие способы, как механическое ограждение с использованием бонов, щитов, пневматических барьеров, химических барьеров в виде собирателей нефти и гелеобразователей и др.; метод принудительного потопления нефти; контролируемое сжигание нефти; сорбционный метод и химическое диспергирование. На эффективность данных методов оказывают влияние многие факторы: свойства нефти, скорость и направление ветра и др. Важным показателем эффективности метода локализации является время реагирования, так как согласно Постановлению Правительства РФ №613, время локализации разлива нефти и нефтепродуктов на воде не должно превышать 4 часов.

Одним из основных методов ликвидации нефтяной пленки в тех случаях, когда она угрожает катастрофическим загрязнением приоритетных зон, является химическое диспергирование с помощью дисперсантов (или диспергентов). За последние 30 лет дисперсанты успешно применялись более чем на 70 разливах нефти [Oil spill science and technology: prevention, response, and clean up. Ed. M. Fingas. 2011 Gulf Professional Publishing. Imprint of Elsevier - 1st ed. p.1155].

В качестве химических дисперсантов используют различные композиции из поверхностно-активных веществ (ПАВ). Отличительной особенностью ПАВ является амфифильность, определяемая наличием в составе молекулы как гидрофильной, так и гидрофобной части. Чем больше гидрофильность ПАВ, тем выше их способность к стабилизации мицелл нефти в воде. Химическое диспергирование было использовано при ликвидации аварийного разлива нефти на буровой платформе Deepwater Horizon в Мексиканском заливе в 2010 г. При этом широкомасштабное применение дисперсантов, выпускаемых фирмой Nalco (COREXIT 9597A, COREXIT 9500A), выявило их наиболее существенный недостаток - токсичность для водных организмов.

Для преодоления указанной проблемы весьма перспективным представляется применение высокодисперсных твердых частиц в качестве альтернативы молекулярным ПАВ. В случае твердых частиц стабилизирующая способность определяется величиной контактного угла θ , создаваемого частицей на поверхности вода/масло. Гидрофильные частицы с $\theta < 90^\circ$ стабилизируют эмульсии масла в воде, гидрофобные частицы с $\theta > 90^\circ$ - воды в масле. Стабилизация происходит за счет образования структурно-механического барьера на поверхности капель эмульсии, препятствующего их коалесценции [E.Vignati, R.Piazza, T.P.Lockhart. Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and

trapped-particle motion. Langmuir. 2003, 19, 6650-6656]. Важной особенностью коллоидных стабилизаторов эмульсий, в качестве которых могут быть использованы тонкодисперсные неорганические частицы (кварц, доломит, кальцит, глины, оксиды металлов и т.д.), является низкая токсичность по сравнению с молекулярными ПАВ.

5 В патенте US 6988550 от 24.10.2006 описано применение твердых частиц для стабилизации эмульсии нефти в воде с целью повышения нефтеотдачи и облегчения транспортировки нефти по трубопроводам. Однако соответствующий стабилизатор, помимо минеральных частиц, содержит соли, повышающие рН водно-нефтяной смеси, и требует обработки нефти в специальном реакторе, что делает затруднительным его
10 применение на открытых водоемах и в прибрежных зонах.

Другой способ, который можно считать прототипом данного изобретения, описывает применение твердых минеральных частиц для биорекультивации вод, загрязненных нефтяными углеводородами (патентная заявка США US 20090120872 от 14.05.2009). При этом предлагаемые реагенты представляют собой частицы с размером до 500
15 микрон на основе кремнийсодержащих минералов с высокой плотностью, в состав которых могут быть введены добавки биопрепаратов. Частицы в виде порошка наносят на нефтяную пленку, они абсорбируют нефтяные углеводороды внутренним объемом, и начинают медленно тонуть, облегчая биodeградацию нефти. Недостатком указанного способа являются высокие дозы внесения из расчета 8 кг препарата на 1 кг разлитой
20 нефти.

Приведенных выше недостатков лишен предлагаемый способ ликвидации нефтяных пленок путем стабилизации эмульсии нефти в воде глинистыми частицами, модифицированными природными полиэлектролитами - гуминовыми веществами (ГВ). Неожиданно оказалось, что в результате образования гуминово-глинистого комплекса
25 путем закрепления компонентов гуминового гетерогенного молекулярного ансамбля с различной полярностью на активных центрах глинистой частицы формируется частично гидрофобная поверхность с участками с различной смачиваемостью. Это определяет способность модифицированных частиц прикрепляться к границе раздела нефть - вода с более низкой полярностью, чем в случае изотропно-гидрофильных частиц.
30 Как следствие, их особым преимуществом является возможность применения для очистки нефтезагрязненных акваторий в ледовых условиях, когда резко снижается полярность нефтяных углеводородов.

Дополнительным преимуществом данного изобретения является то, что как глина, так и гуминовые вещества являются природными нетоксичными минералами и
35 органическими соединениями, соответственно. Следовательно, их применение для очистки загрязненных экосистем не несет опасности вторичного загрязнения и угрозы гибели водных организмов, в отличие от применения синтетических ПАВ.

Для повышения биodeградации нефтяных углеводородов, переведенных в водную толщу с поверхности водоемов, возможно применение в составе стабилизатора
40 сочетания указанных частиц гуминово-глинистого комплекса с биопрепаратами-нефтедеструкторами.

Достижимым при реализации настоящего изобретения техническим результатом является получение гуминово-глинистого комплекса и продукта на его основе, которые за счет своих свойств могут быть использованы в качестве стабилизатора эмульсий
45 нефти в воде, что обеспечивает возможность эффективной очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений, в том числе в ледовых условиях.

Краткое описание изобретения

Наше изобретение относится к новому гуминово-глинистому стабилизатору эмульсий,

представляющему собой частицы гуминового-глинистого комплекса, получаемого сорбционными технологиями, который может использоваться для устранения нефтяных загрязнений водных акваторий путем внесения в виде суспензии в воде или в виде порошка.

5 Соответственно, предметом данного изобретения является гуминово-глинистый стабилизатор, включающий частицы гуминово-глинистого комплекса с закрепленными компонентами гуминовых веществ, которые приобретают частичную гидрофобность и способны закрепляться на границе раздела нефть - вода с низкой полярностью. По своему составу в расчете на сухую безводную навеску гуминово-глинистый комплекс
10 (и продукт на его основе) может содержать 80-99.5% минеральной компоненты и от 0.5 до 20% органической компоненты в расчете на гуминовое вещество (что соответствует 0.25-10% в расчете на органический углерод).

Еще одним предметом данного изобретения является способ синтеза гуминово-глинистого комплекса, который может быть далее использован для осуществления *in situ*
15 стабилизации эмульсий нефти в воде с заданной эффективностью. Для получения гуминово-глинистого комплекса (и, соответственно, получения гуминово-глинистого стабилизатора) используют глинистые минералы, к которым относят вторичные водные силикаты, алюмосиликаты и ферросиликаты, а также простые окислы и гидраты окислов кремния, железа и алюминия, слагающие основную массу глин, аргиллитов и тонких
20 (<0,005 мм) фракций некоторых других осадочных пород. В качестве указанных глинистых минералов могут быть использованы каолинит, монтмориллонит, бейдолит, галлуазит, иллит, палыгорскит и др. Для модификации глин используют препарат гуминовых веществ, в качестве которого могут быть использованы гуминовые кислоты или фульвокислоты в протонированной форме или в виде солей щелочных металлов
25 или аммония, а также производные гуминовых веществ (например, содержащие алкоксисилильные группы, которые описаны в патенте РФ 2429068, а также любые другие производные гуминовых веществ с дополнительно введенными функциональными группами). Источниками гуминовых веществ могут быть уголь, торф, сапропель, горючие сланцы, компосты, вермикомпосты, окисленные лигнины и т.д. Глинистый
30 минерал диспергируют в воде с помощью ультразвука и к полученной суспензии добавляют раствор гуминового препарата из группы гуминовых веществ, описанных выше. Закрепление гуминовых веществ на глинистых минералах проводят в условиях равновесного насыщения всех адсорбционных центров.

К предмету данного изобретения также относится применение гуминово-глинистого
35 стабилизатора для диспергирования нефти с поверхности загрязненных водных акваторий. Указанные загрязнения могут образовываться при авариях на буровых платформах, разливах с танкеров, авариях на трубопроводах и других подобных случаях. Заявленный гуминово-глинистый стабилизатор вносят в виде порошка или водной суспензии на поверхность нефтяного разлива в открытом водоеме. Под
40 воздействием внешних факторов: ветра, течения, водной турбулентности, волн, прибоя и т.п., нефть образует эмульсию в воде, стабилизированную частицами гуминово-глинистого комплекса. За счет утяжеления капелек нефти, окруженных частицами гуминово-глинистого стабилизатора, они приобретают отрицательную плавучесть и начинают медленно тонуть, переводя нефть с поверхности в водную толщу.

45 В отличие от чисто глинистых стабилизаторов частицы гуминово-глинистого комплекса могут быть использованы не только на свежих разливах, но и на выветрившихся, застарелых загрязнениях, обедненных полярными компонентами. Как следствие, гуминово-глинистый стабилизатор может быть использован и для ликвидации

загрязнений в ледовых условиях при низких температурах, вызывающих уменьшение полярности и возрастание вязкости нефти.

Другим достоинством гуминово-глинистого стабилизатора является доступность недорогого и обильного сырья как для минеральной основы, так и для органического модификатора, необходимого для получения заявленного гуминово-глинистого стабилизатора. К такому сырью относятся различные типы глин, включая каолиновые, смектитовые, палыгорскитовые, смешаннослойные и т.д. К гуминовому сырью относятся уголь, торф, сапропель, горючие сланцы, а также компосты, вермикомпосты и другие подобные материалы.

Для ускорения разложения нефти в состав гуминово-глинистого стабилизатора могут быть введены биопрепараты. Весь процесс происходит *in situ* и не требует сбора и вывоза инкапсулированной нефти.

Модификация глин гуминовыми веществами согласно заявленному способу дает дополнительное преимущество, так как в силу биологической инертности и нетоксичности гуминовых веществ снимает проблему вторичного загрязнения водоема.

Заявленное применение гуминово-глинистого комплекса для очистки водных акваторий от нефтяных загрязнений реализуется благодаря его действию в качестве стабилизатора эмульсии нефти в воде путем образования структурно-механического барьера вокруг нефтяных капель. Формирование указанного барьера является особым достоинством предложенного подхода, так как благодаря необратимости данного процесса предотвращает возможное высвобождение связанной нефти.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение заключается в получении гуминово-глинистого стабилизатора, способного самопроизвольно сорбироваться на границе раздела нефть - вода в широком диапазоне полярности, образуя структурно-механический барьер вокруг капель нефти, которые начинают тонуть, переводя нефть в водную толщу. Для этого глинистые минералы модифицируют гуминовыми веществами, в молекулярный ансамбль которых входят органические компоненты с различной гидрофобностью. В результате такой модификации формируется поверхностный комплекс, обладающий частичной гидрофобностью. Такие частицы могут взаимодействовать как с сильно, так и слабо полярными поверхностями раздела фаз, что определяет их применимость для стабилизации низкополярных (выветрелых, застарелых, охлажденных) нефтей. Особенно важен указанный аспект для ликвидации разливов нефти в ледовых условиях (при добыче на шельфе или танкерных разливах во льдах). За счет сцепления частиц гуминово-глинистого комплекса вокруг капель нефти образуется прочный структурно-механический барьер, который предотвращает высвобождение нефти из состава образовавшихся ассоциатов. Нефтяные капли, окруженные частицами гуминово-глинистого комплекса, приобретают отрицательную плавучесть и переходят с поверхности в толщу воды, где они интенсивно разлагаются микроорганизмами-нефтедеструкторами из-за большой поверхности контакта. Для ускорения данного процесса в состав гуминово-глинистого стабилизатора могут быть введены биопрепараты, адаптированные к условиям конкретных водоемов. Весь процесс очистки протекает *in situ* и не требует сбора и удаления нефти, так как нефть не высвобождается из минеральных «капсул» и не образует поверхностную пленку, представляющую опасность для водных млекопитающих - основных жертв разливов.

Любые известные глинистые минералы могут быть использованы в нашем изобретении. Это могут быть разные группы глинистых минералов, которые различаются по набору образующих их слоев кремнекислородных тетраэдров и

алюмогидроксильных октаэдров, включая:

- группу каолинита (каолинит, галлуазит) со структурой пакета 1:1, состоящего из одного слоя октаэдров и одного слоя тетраэдров,
 - группу монтмориллонита или смектита (монтмориллонит, нонтронит, бейделит и др.) с трехслойным пакетом (2:1) вида тетраэдр-октаэдр-тетраэдр,
 - группу гидрослюдов (гидробиотит, гидромусковит и др.) с трехслойным пакетом, но сильной связью между слоями,
 - группу хлорита с четырехслойной набухающей структурой,
 - группу смешаннослойных минералов с чередованием пакетов различных типов,
- которые носят названия вида иллит-монтмориллонит, вермикулит-хлорит и т.п.

Предпочтительным для целей заявленного изобретения является использование глинистых минералов из группы каолинита и монтмориллонита.

Любые известные гуминовые или гуминоподобные вещества могут быть использованы в нашем изобретении. Это могут быть различные угли, торфа, сапропели и др. Эти вещества, их модификации и функциональные производные (например, содержащие высокоадгезивные кремневые функции, которые описаны в патенте РФ 2429068) могут быть использованы как в протонированной форме, так и в виде солей. Более того, кроме гуминовых веществ, другие гуминоподобные вещества могут быть использованы в нашем изобретении: компосты и биогумус. Так как ГВ не имеют определенной химической структуры, их характеризуют содержанием основных элементов. Таким образом, здесь под ГВ подразумеваются соединения, содержащие от 20 до 70% (масс.) углерода, от 2 до 10% (масс.) водорода, от 15 до 55% (масс.) кислорода, от 0 до 10% (масс.) азота и от 0 до 50% (масс.) золы. Иногда ГВ содержат от 0 до 10% (масс.) серы.

Неожиданно оказалось, что в результате модификации высокодисперсных суспензий глинистых частиц гуминовыми веществами в водной среде в области слабокислых и близких к нейтральным значениям pH (3-8) при комнатной температуре в условиях равновесного насыщения адсорбционных центров в течение 24-48 часов или дольше получается гуминово-глинистый поверхностный комплекс, который обладает частичной гидрофобностью, что позволяет использовать его для стабилизации эмульсий низкополярной нефти в воде с целью очистки поверхности водоемов от нефтяной пленки. Применение частиц гуминово-глинистого комплекса в качестве стабилизатора эмульсии нефти в воде ранее описано не было. Гуминово-глинистый комплекс существенно отличается от исходных глинистых частиц по смачиваемости и поверхностной активности, так как в отличие от изотропно гидрофильных глинистых частиц приобретает частичную гидрофобность. Различия в составе и свойствах исходных глинистых частиц и частиц гуминово-глинистого комплекса были продемонстрированы с использованием физико-химических методов, таких как элементный анализ и измерение контактного угла смачивания.

Гуминово-глинистый стабилизатор, включающий в себя частицы гуминово-глинистого комплекса, характеризуется следующим составом и свойствами. Состав удовлетворяет следующим интервалам: (% , масс.): 80-99,5 (минеральная компонента), 0,5-20 (органическая компонента в расчете на гуминовые вещества, что соответствует 0,25-10 в расчете на органический углерод). Он обладает частичной гидрофобностью, соответствующей углам смачивания частиц от 30 до 90 градусов, что приводит ко взаимодействию как с сильно, так и слабо полярными поверхностями раздела фаз с образованием стабильных эмульсий нефти в воде.

Приготовление гуминово-глинистого стабилизатора производится по следующей

методике:

1. Исходный глинистый минерал диспергируют в водной среде (предпочтительно, с использованием ультразвукового диспергатора) и отделяют фракцию <2 мкм, с которой дальше работают.

5 2. Гомогенизированные гуминовые вещества растворяют в водной щелочи и добавляют раствор минеральной кислоты (например, HCl) до установления pH 3-8.

3. Полученный раствор гуминовых веществ добавляют к суспензии глинистого минерала в количестве, необходимом для полного насыщения его адсорбционных центров.

10 4. Сорбируют гуминовые вещества на частицах глинистых минералов до достижения равновесия и выделяют сформированный поверхностный гуминово-глинистый комплекс центрифугированием в виде твердого осадка.

Наше изобретение может быть описано (но не ограничивается ими) с помощью следующих примеров.

15 Пример 1 описывает получение гуминово-глинистого комплекса. Состав и свойства полученного комплекса характеризовали методом элементного анализа и определением контактного угла смачивания. Соответствующие результаты представлены в Табл.1.

Примеры 2 и 3 описывают использование гуминово-глинистого комплекса для стабилизации эмульсии нефти в воде с целью очистки нефтезагрязненной поверхности.

20 Пример 2 описывает применение гуминово-глинистого комплекса на основе каолинита и монтмориллонита, модифицированного гуминовыми кислотами бурого угля, для стабилизации эмульсии нефти в воде на примере двух различных нефтей. Пример 3 описывает применение гуминово-глинистого комплекса на основе каолинита и монтмориллонита, модифицированного гуминовыми веществами торфа, для

25 стабилизации эмульсии нефти в воде на примере двух различных нефтей.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКОВ

30 Фигура 1. Стабилизация эмульсии нефти в воде частицами исходного каолинита (К) и исходного монтмориллонита (М) и частицами соответствующих гуминово-глинистых комплексов, полученных с использованием гуминовых кислот бурого угля (КБУ и МБУ, соответственно). Слева приведены данные для Северо-Ягтинской нефти (СЯ), справа - для Еты-Пуровской (ЕП).

35 Фигура 2. Стабилизация эмульсии нефти в воде частицами исходного каолинита (К) и исходного монтмориллонита (М) и частицами соответствующих гуминово-глинистых комплексов, полученных с использованием верхового торфа (КТ5 и МТ5, соответственно). Слева приведены данные для Северо-Ягтинской нефти (СЯ) с плотностью 0.86 г/см³, справа - для Еты-Пуровской нефти (ЕП) с плотностью 0.81 г/см³.

Пример 1

40 В примере показан способ получения гуминово-глинистого стабилизатора, включающего в себя частицы гуминово-глинистого комплекса на основе глинистых минералов из групп каолинита и монтмориллонита, которые существенно различаются по набору слоев тетраэдров и октаэдров в составе элементарного пакета (1:1 в случае каолинита, и 2:1 - для монтмориллонита), что определяет гораздо большую

45 набухаемость в воде и площадь поверхности монтмориллонита по сравнению с каолинитом.

Глинистый минерал диспергируют в водной среде с использованием ультразвукового генератора и отделяют частицы с размером меньше 2 мкм. В подготовленную суспензию глинистых частиц вносят раствор гуминовых веществ с концентрацией 0,5 г/л в случае

каолинита и 4 г/л - в случае монтмориллонита при соотношении жидкость:твердая фаза 80:1. Модификацию вели в диапазоне pH 3-8. В качестве гуминовых веществ используют гуминовые кислоты бурого угля и гуминовые кислоты верхового торфа. Систему выдерживают в течение 24 часов при непрерывном встряхивании, после чего полученный
5 гуминово-глинистый комплекс выделяют центрифугированием и используют для приготовления суспензии, либо сушат для получения порошка в вакуумном шкафу при температуре 40°C.

Степень модификации глинистых частиц гуминовыми веществами (ГВ) характеризовали путем определения содержания органического углерода в составе
10 полученных частиц. Гидрофобность частиц оценивали по краевому углу смачивания поверхности частиц каплей воды. При этом возрастание этого показателя соответствует возрастанию гидрофобности измеряемой поверхности. Органический углерод определяли на анализаторе АН-729. Количество сорбированных ГВ оценивали по содержанию углерода в полученном гуминово-глинистом комплексе. Величину угла
15 смачивания определяли с использованием гониометра DSA 100, Германия.

Полученные данные приведены в табл.1.

Таблица 1

Содержание гуминовых веществ и контактный угол смачивания частиц гуминово-глинистого комплекса

Шифр	Описание гуминово-глинистых стабилизаторов	Содержание ГВ в расчете на органический углерод, %	Контактный угол, град
Гуминово-глинистый комплекс на основе каолинита			
К	Исходный каолинит	0,43	24
КБУ	Каолинит, модифицированный ГК* бурого угля	1,35	31
КТ5	Каолинит, модифицированный ГК верхового торфа	1,12	30
Гуминово-глинистый комплекс на основе монтмориллонита			
М	Исходный монтмориллонит	0,17	27
МБУ	монтмориллонит, модифицированный ГК* бурого угля	1,53	65
МТ5	монтмориллонит, модифицированный ГК верхового торфа	0,84	72

*Здесь и далее: ГК - гуминовые кислоты

Из приведенных данных видно, что в частицах полученных гуминово-глинистых комплексов существенно возрастает содержание органического углерода, достигая
30 максимальных величин при использовании в качестве модификатора гуминовых кислот бурого угля (БУ). Самое большое содержание углерода наблюдалось для МБУ - монтмориллонита, модифицированного гуминовыми кислотами БУ. При этом для всех глинисто-гуминовых комплексов наблюдалось возрастание угла смачивания. Это
35 указывает на частичную гидрофобизацию поверхности частиц, необходимую для их применения в качестве стабилизаторов. Максимальные значения угла смачивания зафиксированы для обоих стабилизаторов на основе монтмориллонита, что позволяет ожидать их большей эффективности по сравнению с каолиновыми аналогами. При этом дополнительным преимуществом МБУ по сравнению с МТ5 является большее
40 содержание органического углерода.

Пример 2

Этот пример демонстрирует способность частиц гуминово-глинистого комплекса на основе каолинита и монтмориллонита, модифицированного гуминовыми кислотами бурого угля (КБУ и МБУ, соответственно), стабилизировать эмульсии нефти в морской
45 воде. Для эксперимента использовали два образца сырой нефти с различной плотностью: Северо-Яггинскую (0,86 г/см³) и Еты-Пуровскую (0,81 г/см³). В качестве модельной морской воды использовали раствор хлорида натрия 35 г/кг.

Сырую нефть (20 мг) наносили на поверхность модельной морской воды, помещенной

в 20 мл пробирку, и вносили суспензию гуминово-глинистого стабилизатора для создания общей концентрации 0,1 г/л, что соответствовало отношению (по массе) нефть: стабилизатор 13:1. Растворы помещали в ультразвуковую баню на 2 минуты, выдерживали в течение суток, отбирая пробы на глубине 4 см для измерения оптической плотности при 535 нм, величина которой служила критерием стабильности эмульсии в воде. Полученные данные приведены на Фиг.1 (Фиг.1, Стабилизация эмульсии нефти в воде при использовании гуминово-глинистого комплекса на основе частиц каолинита (К) и монтмориллонита (М), модифицированных ГК бурого угля (КБУ и МБУ, соответственно). Слева приведены данные для Северо-Ягтинской нефти (СЯ), справа - для Еты-Пуровской (ЕП).).

Как видно из представленных данных, во всех случаях эффективность поверхностного гуминово-глинистого комплекса существенно превосходила стабилизирующую способность исходных глинистых частиц каолинита и монтмориллонита. При этом в случае менее полярной Еты-Пуровской нефти наиболее эффективным стабилизатором был монтмориллонит, модифицированный ГУ бурого угля. В целом следует отметить, что практически во всех исследованных экспериментах применение модифицированных монтмориллонитов давало более устойчивую эмульсию по сравнению с каолинитом.

Пример 3

Этот пример демонстрирует способность гуминово-глинистого комплекса, включающего в себя частицы каолинита (К) и монтмориллонита (М), модифицированные гуминовыми кислотами торфа (КТ5 и МТ5, соответственно), стабилизировать эмульсии нефти в морской воде. Для эксперимента использовали образцы сырой нефти с различной плотностью, описанные в примере 2: Северо-Ягтинскую (0,86 г/см³) и Еты-Пуровскую (0,81 г/см³). В качестве модельной морской воды использовали раствор хлорида натрия 35 г/кг. Эксперименты проводили, как описано в примере 2. Полученные результаты приведены на Фиг.2 (Фиг.2, Стабилизация эмульсии нефти в воде при использовании гуминово-глинистого комплекса на основе частиц каолинита (К) и монтмориллонита (М), модифицированных ГК верхового торфа (КТ5 и МТ5, соответственно). Слева приведены данные для Северо-Ягтинской нефти (СЯ) с плотностью 0.86 г/см³, справа - для Еты-Пуровской нефти (ЕП) с плотностью 0.81 г/см³). Как видно, во всех случаях эффективность гуминово-глинистого комплекса существенно превосходила стабилизирующую способность исходных частиц каолинита и монтмориллонита. При этом наименее эффективной была стабилизация в случае низкополярной Еты-Пуровской нефти при использовании КТ5. По-видимому, торфяные ГК, которые содержат более гидрофильные компоненты, чем ГК бурого угля, предпочтительно использовать для получения стабилизаторов более полярной нефти. При этом гидрофобные ГК угля предпочтительно использовать для получения стабилизаторов менее полярной нефти.

Формула изобретения

1. Способ получения гуминово-глинистого комплекса, который может быть использован в качестве стабилизатора эмульсии нефти в воде, включающий взаимодействие гуминового вещества с глинистым минералом в водной среде при рН 3-8, где в качестве гуминового вещества используют вещество, выделенное из природного источника, при этом глинистый минерал диспергируют в водной среде, отделяют фракцию с размером частиц меньше 2 мкм, к которой добавляют предварительно полученный водный раствор гуминового вещества в количестве, достаточном для полного насыщения сорбционных центров глинистого минерала, проводят сорбцию гуминового вещества до достижения равновесия и выделяют частицы

гуминово-глинистого комплекса центрифугированием в виде твердого осадка, который используют для приготовления суспензии либо сушат для получения порошка.

2. Способ по п.1, в котором диспергирование глинистого минерала осуществляют с помощью ультразвукового диспергатора.

5 3. Способ по п.1, в котором в качестве природного источника гуминового вещества используют леонардит, уголь, торф, сапрпель, компост.

4. Способ по п.1, в котором в качестве источника глинистого минерала используют каолинит, монтмориллонит или бентонит.

10 5. Способ по п.1, в котором полученный гуминово-глинистый комплекс имеет состав, удовлетворяющий следующим интервалам: 0,5-20 масс.% гуминового вещества, что в пересчете на органический углерод (С) составляет 0,25-10 масс.%, и минеральная часть 80-99,5 масс.%, и имеет угол смачивания частиц от 30 до 90 градусов.

6. Гуминово-глинистый комплекс, полученный способом по любому из пп.1-5, который может быть использован в качестве стабилизатора эмульсии нефти в воде.

15 7. Гуминово-глинистый комплекс, который может быть использован в качестве стабилизатора эмульсии нефти в воде, включающий глинистые частицы, поверхность которых модифицирована с помощью гуминового вещества, где в качестве гуминового вещества используют гуминовое вещество, выделенное из природного источника, выбранного из леонардита, бурого угля, торфа, сапрпеля, модифицированное
20 гуминовое вещество или гуминоподобное вещество из окисленного лигнина или компоста, а в качестве минеральной компоненты используют глинистые минералы, причем частицы получены способом, охарактеризованным в п.1, имеют угол смачивания от 30 до 90 градусов и состав в масс. %: гуминовое вещество - 0,5-20, минеральная часть - 80-99,5.

25 8. Комплекс по п.7, в котором в качестве глинистых минералов используют вторичные водные силикаты, алюмосиликаты, ферросиликаты.

9. Комплекс по п.6 или 7, который представлен в форме водной суспензии.

10. Комплекс по п.6 или 7, который представлен в форме порошка.

30 11. Комплекс по любому из пп.6-8, который может быть использован для стабилизации эмульсии нефти в воде в ледовых условиях.

12. Гуминово-глинистый стабилизатор эмульсии нефти в воде, включающий гуминово-глинистый комплекс по п.6 или гуминово-глинистый комплекс по п.7.

13. Гуминово-глинистый стабилизатор по п.12, который дополнительно включает биопрепараты для биодеструкции и/или для ускорения биодеструкции нефти.

35 14. Гуминово-глинистый стабилизатор по любому из пп.12 или 13, который выполнен в форме водной суспензии.

15. Гуминово-глинистый стабилизатор по любому из пп.12 или 13, который выполнен в форме порошка.

40 16. Способ очистки водных поверхностей от нефтяных загрязнений, включающий внесение гуминово-глинистого стабилизатора по любому из пп.12 или 13 в виде суспензии или порошка на поверхность, загрязненную нефтью или нефтепродуктами.

17. Способ очистки водных поверхностей от нефтяных загрязнений по п.16, при котором очистка водных поверхностей от нефтяных загрязнений проводится в ледовых условиях.

45 18. Применение гуминового-глинистого комплекса, охарактеризованного в п.6 или 7, для стабилизации эмульсий нефти в воде и/или для очистки водных поверхностей от нефтяных загрязнений путем его внесения в виде суспензии или порошка на поверхность, загрязненную нефтью или нефтепродуктами.

19. Применение по п.18, при котором очистка водных поверхностей от нефтяных загрязнений проводится в ледовых условиях.

5

10

15

20

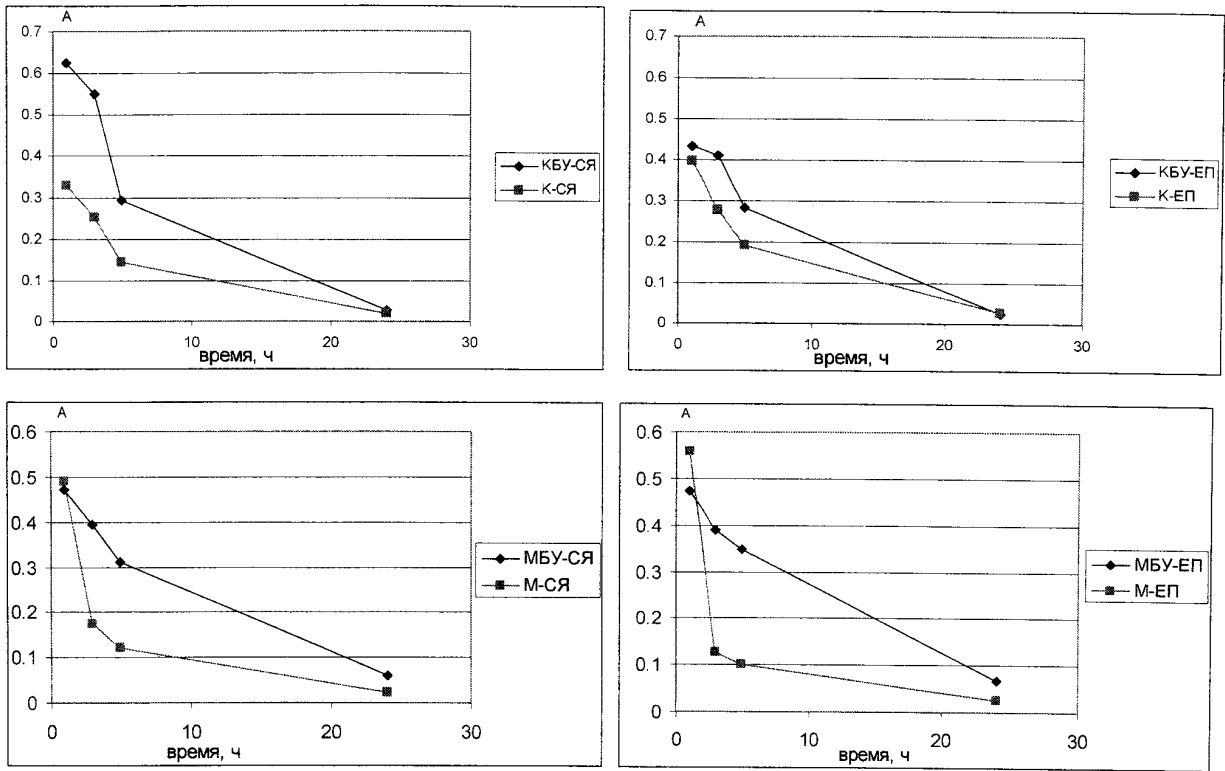
25

30

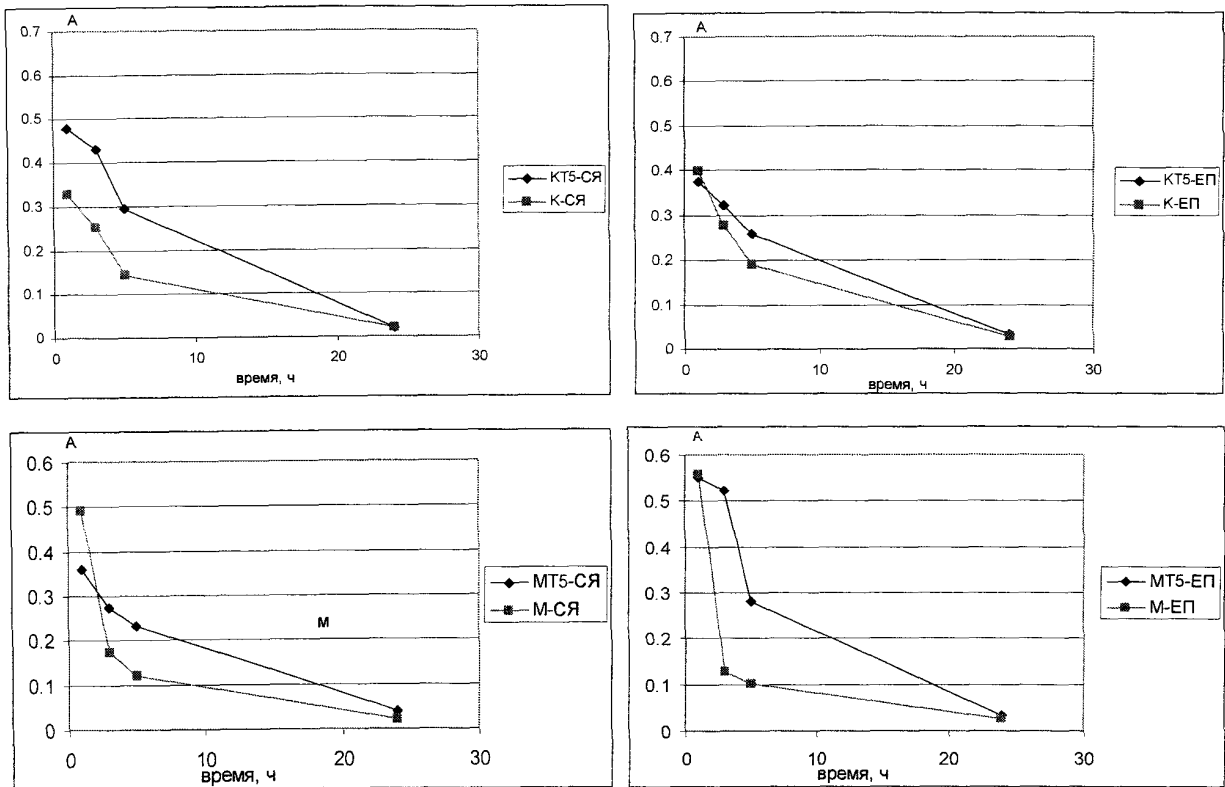
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2