

УДК 547.495+674.048

Студ. В. В. Рыдевская, Е. Ф. Чернявская

Науч. рук. В. А. Добыш (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

ассист. Е. Ф. Чернявская (кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

АНТИМИКРОБНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ БИОСТАБИЛИЗАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

При хранении и переработке нефти и нефтепродуктов возникают серьезные проблемы, вызванные биодеструкцией их отдельных компонентов под влиянием развивающихся в их среде микробных биоценозов. Ущерб от биоповреждений топлив проявляется в ухудшении качества самих продуктов, а также в коррозии резервуаров, топливных систем двигателей. Решением данной проблемы является использование антимикробных добавок, обладающих широким спектром биоцидного действия и не влияющих на эксплуатационные характеристики топлив.

Перспективными антимикробными препаратами являются полигуанидины – синтетические высокомолекулярные производные гуанидина. Они малотоксичны по отношению к теплокровным, не летучи, хорошо растворимы в воде, не имеют запаха, устойчивы при хранении и обладают высокой активностью по отношению к различного рода микроорганизмам [1].

Цель настоящей работы – синтез и исследование производных полигексаметиленгуанидина в качестве биоцидных добавок для биостабилизации нефтепродуктов, изучение эксплуатационных и физико-химических свойств нефтяных топлив, а также их антибактериальной и антифунгальной активностей.

Стеараты полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и полигексаметиленбигуанидина (ПГМБГ) синтезировали по методикам, описанным в работах [2,3].

Алкилирование гидрохлорида ПГМГ додецил и бутил бромидами проводили в растворе этилового спирта в присутствии щелочи при кипячении. В результате получали додецил ПГМГ – жидкость светло-желтого цвета и бутил ПГМГ – воскообразный продукт желтого цвета.

Строение выше указанных веществ подтверждено методом ИК-спектроскопии. Для ИК-спектров стеарата ПГМГ характерно наличие полос поглощения в областях: $3320 - 3410 \text{ см}^{-1}$, $2850 - 2925 \text{ см}^{-1}$, 1640 см^{-1} относящихся к валентным колебаниям аминогрупп, колебаниям алкильного скелета и колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$ [3]. Образование гидрофобной соли ПГМГ подтверждается появлением двух полос вблизи 1550 см^{-1} и 1400 см^{-1} , которые возникают в результате симметричных и антисимметричных валентных колебаний группы COO^- [4]. Увеличение интенсивности

полос поглощения в области 2850 – 2925 см⁻¹ свидетельствует об образовании алкильных замещенных ПГМГ [4].

Биоцидные добавки вводили в виде растворов в деканоле в рассчитанном количестве (табл. 1), добавляя небольшими порциями в бензин АИ-92 и дизельное топливо производства ОАО «Нафтан» при комнатной температуре и перемешивая со скоростью 500 об/мин в течение 20 минут.

Таблица 1 – Образцы топлив с биоцидными добавками

Номер образца	Антимикробная добавка	Количество добавки, масс. %
<i>Дизельное топливо</i>		
1	20%-ный раствор стеарата ПГМГ	0,05
2	20%-ный раствор стеарата ПГМБГ	
3	10%-ный раствор бутила ПГМГ	0,1
4	Додецил ПГМГ	0,01
<i>Бензин АИ-92</i>		
5	20%-ный раствор стеарата ПГМГ	0,5
6	20%-ный раствор стеарата ПГМБГ	
7	Додецил ПГМГ	0,1

Эксплуатационные и физико–химические свойства топлив с биоцидными добавками – температуру помутнения, плотность, вязкость, зольность, коррозионную активность, температуру застывания, кислотное число, температуру вспышки и фракционный состав определяли по методикам межгосударственных стандартов.

Определение устойчивости топлив к микробиологическому разрушению проводили согласно ГОСТ 9.023-74. В качестве тест-культур использовали бактерии *Pseudomonas aeruginosa* РАО 1 и дрожжи *Candida tropicalis* БТ1. Эксплуатационные и физико-химические свойства нефтяных топлив, определенные в ходе исследования, представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2 – Свойства дизельного топлива с биоцидными добавками

Показатель	Номер образца	1	2	3	4	Контроль
		20%-ный раствор стеарата ПГМГ	20%-ный раствор стеарата ПГМБГ	10%-ный раствор бутила ПГМГ	Додецил ПГМГ	
Плотность при 15 °С, кг/м ³		829	829	828	829	829
Кислотное число, мг КОН/г		0,085	0,071	0,085	0,071	0,085
Коррозионное воздействие на медную пластинку в течении трех часов при 50 °С, класс		1	1	1	1	1
Температура вспышки в закрытом тигле, °С		65	65	63	66	66
Вязкость при 40 °С, мм ² /с		3,77	3,76	3,75	3,76	3,75
Температура помутнения, °С		- 7	- 6	- 6,5	- 6,5	- 7
Массовая доля золы, %		0,01	0,01	0,008	0,007	0,008
Температура замерзания, °С не выше		- 23	- 22	- 23	- 23	- 23

Анализ свойств образцов дизельного топлива, полученных в ходе испытаний, показывает, что добавки производных ПГМГ практически не влияют на основные показатели топлива. Все показатели соответствуют требованиям СТБ 1658–2015. Понижение кислотного числа, наблюдаемое для стеарата ПГМБГ и додецила ПГМГ, вероятнее всего, связано с сильноосновными свойствами полигуанидинов. Расхождения в значениях зольности для всех образцов не превышают допустимых значений 0,003 % (ГОСТ 1461–75), что подтверждает теоретическое предположение об отсутствии влияния органических добавок на данное свойство дизельного топлива.

Из результатов исследования свойств образцов бензина следует, что они соответствуют значениям, заявленным в ТУ ВУ 400091131.006–2009. Повышение кислотного числа для бензинов с добавками по сравнению с контролем, возможно, связано с влиянием на этот показатель биоцидной добавки. Высокое значение объемной доли остатка при фракционировании образцов бензина можно объяснить присутствием производных ПГМГ. Согласно данным термогравиметрического анализа, представленных в работе [3], разложение жирных солей ПГМГ начинается при 210 °С, а полная потеря массы наблюдается до 450 °С.

Таблица 3 – Свойства бензина АИ-92 с биоцидными добавками

Показатель \ Номер образца	5	6	7	Контроль
	20%-ный раствор стеарата ПГМГ	20%-ный раствор стеарата ПГМБГ	Додецил ПГМГ	Бензин АИ-92 ОАО «Нафтан»
Плотность при 15 °С, кг/м ³	738	738	738	735
Кислотное число, мг КОН/г	0,095	0,127	0,095	0,064
Коррозионное воздействие на медную пластинку в течении трех часов при 50 °С, класс	1	1	1	1
Фракционный состав: пределы перегонки, °С не выше:				
10 %	45,8	44,3	43,4	44,6
50 %	94,9	87	85,9	86,6
90 %	169,1	162,4	162,1	161,9
Конец кипения	187	191	185	195
Объемная доля остатка в колбе, % не более	3	1	2	2

Результаты определения антимикробных свойств образцов дизельного топлива приведены в табл. 4, из которых следует, что образец 1 характеризуется как антибактериальными, так и антифунгальными свойствами по отношению к испытанным тест-культурам. Образцы 2 и 3 проявляют такие же свойства только в условиях интенсивного встряхивания. Образец 4 наименее активен, и обладает только антибактериальными свойствами.

Таблица 4 – Признаки роста микроорганизмов в среде с образцами дизельного топлива

Образец	Признаки роста при инкубировании в условиях:		
	без встряхивания		интенсивное встряхивание
	3 суток	7 суток	7 суток
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			
1	-	+	-
2	+++	+++	-
3	+	++	-
4	++	++++	-
Контроль (без добавки)	++++	++++	++++
<i>Candida tropicalis</i>			
1	-	-	-
2	+	+	-
3	+	+	-
4	+++	+++	+
Контроль (без добавки)	++++	++++	++++

Примечание: «++++» – наличие в культуральной жидкости мутности разной интенсивности, «-» – отсутствие мутности и изменение цвета.

В таблице 5 приведены результаты определения бактериостатических свойств образцов бензина АИ-92. Согласно полученным данным, только образцам 5 и 6 присущи антибактериальные свойства.

Таблица 5 – Признаки роста бактерий *P. aeruginosa* в среде с образцами бензина АИ-92

Образец	Признаки роста при инкубировании в условиях:		
	без встряхивания		интенсивное встряхивание
	3 суток	7 суток	7 суток
5	-	-	-
6	-	-	-
7	-	+	++++
Контроль (без добавки)	+	+	++++

Таким образом, наибольшей антибактериальной и антифунгальной активностями обладают топлива, содержащие в качестве добавки стеарат ПГМГ (концентрация действующего вещества 0,01 масс. %). Топлива с добавками стеарата ПГМБГ и бутила ПГМГ характеризуются промежуточной активностью. Образцы с добавкой додецила ПГМГ обладают слабыми бактериостатическими свойствами.

Выводы. Топлива с добавкой стеарата ПГМГ обладают универсальными (антибактериальными и антифунгальными) свойствами и в то же время их энергетические и физико-химические свойства полностью соответствуют требованиям стандартов. Топлива с добавкой стеарата ПГМБГ несколько уступают топливам с добавкой стеарата ПГМГ по бицидным свойствам. Однако процесс синтеза ПГМБГ протекает через меньшее количество стадий по сравнению с ПГМГ, поэтому в случае

более низких требований к стойкости топлив к микробиологическому разрушению целесообразнее использовать стеарат ПГМБГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич В.А., Макагун В.Н., Белясова Н.А., Антоновская Л.И., Добыш В.А. Синтез и биоцидные свойства производных полигексаметиленгуанидина // Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2010. № 3. С. 79–84.
2. Zhang Y., Jiang J., Chen Y. Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 6189-6198.
3. О.К. Халлыева, В.А. Добыш, Н.В. Коктыш, Н.А. Белясова, В.А. Тарасевич. Органорастворимые соли полигексаметиленгуанидина. Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. №1 (170). С. 11-13.
4. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.

УДК 562.417.636

Студ. Е. Л. Дудникова

Науч. рук. доц. Ю. Г. Янута (Институт природопользования НАН Беларуси);
проф. Е. И. Грушова (кафедра технологии нефтехимического синтеза
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В КАУСТОБИОЛИТАХ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НАПРАВЛЕНИЙ ИХ НЕТОПЛИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Основным источником сырья для получения гуминовых веществ являются каустобиолиты на различной стадии метаморфизма и залегающие в разных геологических условиях [1]. Каустобиолиты – горючие ископаемые органического происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных организмов под воздействием геологических факторов. Общая направленность этих превращений состоит в постепенном обогащении органического вещества углеродом [2].

В настоящее время каустобиолиты разделяют на два ряда: – образования, сингенетичные породам (торф, сапропелит, бурые и каменные угли, углистые и горючие сланцы, ряд органических минералов, таких как ископаемые смолы и др.); – продукты миграции (нефть и природные горючие газы) [2].

Торф относится к наиболее молодым каустобиолитам. В его состав входят различные соединения, образующиеся как в процессе