

УТВЕРЖДАЮ

И.о. ректора ФГБОУ ВПО

«Кубанский государственный университет»

М.Б. Астапов

2014г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Мусиной Н.С. «Разработка способов определения элементного и углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков», представленной на соискание ученой степени кандидата химических по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Решение процессов глубокой переработки нефти возможно только при условии создания комплексного подхода дальнейшей переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО), которые могут быть использованы для получения других целевых продуктов. Малая изученность состава и свойств ТНО не позволяет перерабатывать их с более высокой эффективностью, хотя, по разнообразию своего элементного состава, они могут быть сопоставимы с рудами, так как в процессе переработки нефти там концентрируется большинство металлов, входящих в ее состав. Для решения проблем анализа ТНО лимитирующими факторами являются сложности пробоподготовки испытуемых образцов, а также значительные отличия в физико-химических свойствах различных компонентов, входящих в их состав. В этой связи диссертационная работа Н.С. Мусиной, посвященная созданию универсального способа пробоподготовки для выделения и концентрирования микроэлементов из ТНО представляется весьма своевременной и актуальной.

Новизна исследований и полученных результатов

В процессе выполнения работы соискателем решены взаимосвязанные задачи, которые выполнены в логической последовательности. В работе представлен комплексный подход к анализу ТНО, дающий возможность определения их углеводородного и элементного состава, в том числе с идентификацией происхождения (региона добычи и партии нефти). Автором выбраны и оптимизированы условия пробоподготовки ТНО без термической обработки и параметры инструментальных методов детектирования. Основные положения диссертации, представляющие научную новизну, заключаются в теоретическом и экспериментальном обосновании единого растворителя для последующего элементного и углеводородного анализа ТНО; выявлении общих закономерностей изменения состава растворов ТНО при воздействии на них постоянного магнитного поля, что впервые позволило установить «отпечатки пальцев» ТНО и идентифицировать природу их происхождения; разработке способа определения элементного состава ТНО методом ИСП-АЭС путем прямого ввода растворов ТНО. Важным достижением исследования необходимо отметить продемонстрированную автором принципиальную возможность использования вращающейся спиральной колонки (ВСК) оригинальной конструкции для выделения фракций ТНО из нефти без применения термических методов и для экстракционного концентрирования и выделения ряда микроэлементов.

Значение результатов диссертации для науки и производства

Полученные Мусиной Н.С. результаты очень важны для дальнейшего развития научных исследований в области аналитической химии применительно к технологиям глубокой переработки нефти. Соискателем показано, что скапливающиеся ТНО, по разнообразию элементного состава, сопоставимы с рудами и они могут представлять практический интерес для дальнейшей переработки этих отходов. Вызывает несомненный практический интерес предложенный комплексный подход к анализу твердых нефтяных отходов, позволяющий определить их углеводородный и элементный состав. Так, использование растворов ТНО в толуоле позволило: в методе ИСП-АЭС

существенно сократить время элементного анализа при прямом вводе, а для метода ТСХ-ПВД – выбрать оптимальные условия определения их группового углеводородного состава. Интересны также результаты исследований по разработке способа пробоподготовки ТНО путем воздействия постоянного магнитного поля. Кроме того, в практическом отношении представляет несомненный интерес проведенный автором расчет параметров конструкции вращающихся спиральных колонок, применение которых обеспечивает возможность фракционирования нефти без применения термической обработки и тем самым существенно расширяет возможности анализа ТНО.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа Мусиной Н.С., выполнена в лаборатории концентрирования ФГБУН Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Она состоит из введения, списка сокращений, шести глав, общих выводов и списка литературы. Работа изложена на 187 страницах машинописного текста, содержит 55 таблиц, 32 рисунка и 289 литературных ссылок.

Во **введении** автором сформулирована актуальность, цели и задачи исследования.

В **обзоре литературы** обобщены сведения о составе и структуре ТНО, описаны известные и используемые аттестованные методики, способы пробоподготовки для определения углеводородного и элементного состава ТНО, отмечены проблемы, связанные с пробоподготовкой испытуемых образцов. Рассмотрены вопросы экстракционного выделения элементов из нефти и нефтепродуктов с помощью ВСК. Отдельно отмечается, что данный метод ранее не использовался при анализе ТНО, вместе с тем, его применение в качестве инструмента пробоподготовки выглядит привлекательным, так как позволяет концентрировать элементы без изменения исходного углеводородного состава анализируемого образца. Систематизированы данные, описывающие влияние внешних физических воздействий на изменение структуры и свойств жидких нефтяных систем. Особое внимание уделено вопросам воздействия магнитных полей на изменение реологических свойств нефти.

В экспериментальной части последовательно изложены результаты исследований в соответствии с поставленными задачами. Автором выбраны оптимальные условия и определен элементный состав различных типов нефтей, продемонстрирована возможность использования реперного значения V/Ni для определения природы и происхождения нефти. Подобраны условия ТСХ-ПИД метода и определен групповой углеводородный состав ТНО, исследованы зависимости его изменения под действием магнитного поля, идентифицированные методом ГХ-МС. Далее в работе показана возможность применения ВСК с различными типами осей вращения на стадии пробоподготовки, выбраны их оптимальные конструкционные параметры.

Особо следует отметить, что предложенные соискателем методы анализа и способы пробоподготовки ТНО позволяют получить важную научную и практическую информацию, необходимую для решения процессов более глубокой переработки ТНО.

Все положения и **выводы** диссертационного исследования в полной мере теоретически и экспериментально обоснованы, работа выполнена на высоком научном уровне, написана логично.

Однако есть ряд моментов, требующих объяснения:

1. Исходя из данных, приведенных в тексте диссертации, можно сделать вывод, что под действием магнитного поля изменяется соотношение УВ и их качественный состав. В этом случае требуется пояснить возможность использования ЯМР, как метода идентификации, ведь по своей сути данный метод оперирует сильнейшими магнитными полями, а формирование сигнала происходит в течение довольно продолжительного времени.

2. При исследовании воздействия магнитного поля на изменение состава органических растворителей, в случаях, когда рассматривается н-гексан, на хроматограмме показано увеличение содержания его изо-форм, однако не показан пик самого гексана, хотя, с увеличением содержания изо-форм должно наблюдаться снижение концентрации н-гексана.

3. Из текста диссертации непонятен и требует прояснения механизм

изомеризации и протекания в магнитном поле реакции с образованием гептана и 4-метилбутана, что в данном случае является причиной инициации химической реакции?

4. Идентификация продуктов облучения магнитным полем в диссертационном исследовании проводилось только с использованием библиотечного поиска, но спектры электронной ионизации n-алканов и изо-алканов очень похожи, поэтому их идентификация без использования индексов удерживания или стандартных образцов весьма проблематична. Существенные отличия в спектрах ЭИ, как видно из работы, наблюдается только у более «тяжелых» алканов.

5. При проведении определений металлов в ТНО методом ИСП-АЭС обсуждаются результаты, полученные для их растворов в органических растворителях при концентрациях ТНО 33; 17 и 11 мг/мл. Из полученных результатов соискатель делает вывод, что оптимальными условиями ввода анализируемого образца в спектрометр является концентрация ТНО в толуоле не выше 17 мг/мл. Однако, из табл. 24 и 26, выбор в пользу толуола не представляется однозначным.

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей высокой оценке исследования. Основные результаты исследований опубликованы в 15 печатных работах (4 статьях и 11 тезисах докладов) и обсуждены на Всероссийских и международных конференциях. Структура и объем выполненной диссертационной работы, опубликованные научные статьи отражают и подтверждают научные положения, рассматриваемые в данной диссертации. Автореферат в должной мере отражает основные положения диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа «Разработка способов определения элементного и углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков» является научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Мусина Наталья Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на совместном заседании кафедры аналитической химии и УНПК «Аналит» (протокол № 10 от 10 июня 2014г.).

Заведующий кафедрой аналитической химии
ФГБОУ ВПО «КубГУ», д.х.н., профессор



З.А. Темердашев

350040 Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149,

E-mail: temza@kubsu.ru

Тел. (861) 219-95-71

