

О Т З Ы В

на диссертацию Мусиной Натальи Сергеевны “РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – “Аналитическая химия”

Диссертационная работа Н.С. Мусиной посвящена разработке комплексного подхода к определению состава тяжелых нефтяных остатков (ТНО), что является актуальной задачей, решение которой необходимо при создании технологий вовлечения ТНО в процесс глубокой переработки нефти. При разработке такого комплексного подхода были выбраны современных аналитические методы, позволяющие определение как углеводородного так и элементного состава ТНО, что позволяет использовать этот комплекс, в том числе для решения задач идентификации происхождения ТНО (региона добычи и партии нефти). При разработке методик анализа ТНО выбраны и оптимизированы условия пробоподготовки ТНО без их термической обработки, предложено использовать метод ВСК для ускорения и улучшения процедуры пробоподготовки.

Диссертационная работа Н.С. Мусиной состоит из введения, обзора литературы (глава 1), 5 глав экспериментальной части (главы 2-6), общих выводов, списка литературы из 289 наименований. Диссертация изложена на 187 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка и 55 таблиц.

В **главе 1** приведен подробный обзор литературы о составе и структуре ТНО, описаны применяемые на сегодняшний день аттестованные методики и способы пробоподготовки, в том числе вопросы экстракционного выделения элементов из нефти и нефтепродуктов с помощью вращающихся спиральных колонок (ВСК), для определения углеводородного и элементного состава ТНО. Кратко изложены основы метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой с использованием ВСК и отмечено, что метод ранее не использовали при анализе ТНО. Систематизированы данные, описывающие влияние внешних физических воздействий на изменение структуры и свойств жидких нефтяных систем. При этом особое внимание уделено вопросам воздействия магнитных полей на изменение структуры нефти и нефтепродуктов.

Во **второй** главе описаны используемые в работе образцы нефти и ТНО, реактивы, стандартные образцы, методы пробоподготовки и спектрометры.

В **третьей** главе подробно описаны результаты изучения элементного состава ТНО с использованием метода ИСП-АЭС. Приведены данные по оптимизации параметров работы атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6000 для определения элементного состава ТНО с

использованием прямого ввода растворов ТНО в толуоле и *о*-ксилоле, а также определены оптимальные концентрации ТНО в органических растворителях. Предложены методика прямого ИСП-АЭС определения 19 примесных элементов в растворе ТНО с пределами обнаружения от 2-3 мкг/л для Na, Mg, V, Ni, Zn и Cd до 10 мкг/л для Al и Mo. Для проверки правильности разработанной методики использовали ИСП-МС метод анализа с автоклавным разложением образцов ТНО. Для большинства определяемых элементов результаты их определения двумя независимыми методами хорошо согласуются.

Также изучены возможности применения ВСК на стадии пробоподготовки для определения элементного состава ТНО. Найдены оптимальные рабочие параметры ВСК (скорость вращения и скорость прокачиваемой подвижной фазы), обеспечивающие возможность определения микроэлементного состава ТНО. Показано, что этот прием может быть использован не для всех примесных элементов, находящихся в ТНО. Так, например, такие элементы как Ni и V, которые находятся в ТНО в виде прочных порфириновых комплексов, практически не извлекаются в этом случае в раствор HNO_3 . В то же время для Na, Mg, Al, Ca, Cr, Fe, Zn и Ba получены результаты, позволяющие считать метод ВСК эффективным для этих элементов.

В **четвертой** главе описаны результаты оптимизации условий определения группового состава ТНО методом тонкослойной хроматографии с пламенно ионизационным детектором (ТСХ-ПИД). Найдены условия для определения 6 групп соединений, входящих в состав ТНО: насыщенные соединения; моноароматические соединения; диароматические соединения; полиароматические соединения; полярные смолы и асфальтены. Проведено определение группового состава ТНО Самарской и Черниговской нефти.

В **пятой** главе описаны результаты исследований влияния магнитного воздействия на изменение состава растворов ТНО в различных растворителях. Показано, что изменение состава ТНО в результате магнитного воздействия зависит как от используемого растворителя, так и от состава нефти, из которой он произведен, и, в свою очередь, зависит от района происхождения нефти. Это позволило предложить способ идентификации ТНО хроматографическим методом после предварительной магнитной обработки, без которой информативных хроматограмм для разных образцов ТНО ранее получать не удавалось. На основе этих экспериментов предложен способ определения происхождения ТНО, по хроматограммам, полученным после обработанных магнитным полем, которые могут использоваться как «отпечатки пальцев».

В **шестой** главе описаны результаты экспериментальных и расчетных исследований по оценке возможности разделения исходной нефти при комнатной температуре на фракции с использованием ВСК. Показано, что использование ВСК в этом случае могло бы стать

альтернативой существующему методу дистилляции нефти, что может расширить лабораторные возможности анализа нефти и ТНО.

И, наконец, результаты проведенных исследований суммированы в общих **Выводах**.

Диссертационная работа Н.С. Мусиной написана понятным русским языком, текст сопровождается большим количеством таблиц и рисунков и позволяет сделать вывод о том, что поставленные вопросы решены на высоком уровне с использованием современного оборудования, а полученные результаты представляют интерес, как в научном, так и в практическом плане. Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям, изложенным в диссертации. Материалы исследований освещены в реферируемых журналах и доложены на конференциях.

В качестве замечаний необходимо отметить:

1. Среди элементов, которые определяют в образцах ТНО, отсутствует сера, хотя именно сера особенно отрицательно влияет на эксплуатационные свойства продуктов, получаемых из нефти. В частности меркаптаны разъедают металлическое оборудование, и поэтому содержание серы является важным критерием для оценки качества, как нефти, так и ее составляющих. Поскольку сера хорошо определяется методом ИСП-АЭС было бы логично включить ее в список определяемых элементов.
2. Методом ИСП-МС с автоклавным разложением возможно определение более 60 элементов в каждом образце ТНО. На мой взгляд, эти данные были бы новыми результатами и вполне могли бы войти в диссертацию. В то же время автор ограничился использованием этого метода для определения 9-10 элементов лишь для подтверждения правильности прямого ИСП-АЭС метода.
3. В диссертации не всегда проведено сравнение разработанных методик с уже существующими, например, в случае элементного анализа хотелось бы увидеть их сравнение по таким параметрам, как круг определяемых элементов и величины пределов определения.
4. В диссертации часто используются нормативные документы (ГОСТы, ASTM, IP, EN и т.д.). Однако лишь в таблице 4 приведены сокращенные названия далеко не всех нормативных документов, а в списке литературы [127-138] часть этих нормативных документов с полным названием присутствует. Однако ни в тексте диссертации, ни в таблицах 1,5-11 нет ссылок на эти документы.
5. В главе 2 (стр.56) часть раздела, относящегося к “Водные растворы”, попала в раздел “Экстракционные системы и органические растворители”.

6. Стр.58. Уровень двухзарядных ионов в ИСП-МС определяют с использованием $^{138}\text{Ba}^{++}/^{138}\text{Ba}^{+}$.

Приведенные замечания не снижают общей положительной оценки результатов, полученных в диссертации. Диссертационная работа Н.С. Мусиной "“Разработка способов определения элементного и углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков” требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного 24 сентября 2013 года Постановлением Правительства Российской Федерации № 842. Диссертация Н.С. Мусиной является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи комплексного подхода к определению состава тяжелых нефтяных остатков, имеющей существенное значение для аналитической химии, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

19 июня 2014 г.

Зав.лаб. ядерно-физических
и масс-спектральных методов анализа
ИПТМ РАН
к.х.н. В.К. Карандашев

Подпись В.К. Карандашева заверяю.
Ученый секретарь ИПТМ РАН
д.ф.-м.н. А.Н. Релькин

