

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПШОНЕНТА  
о диссертации МУСИНОЙ Н. С. на тему  
«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

Промышленные процессы нефтепереработки – энергетическая основа современного общества, когда особую актуальность приобретают процессы совершенствования технологии переработки нефти различных месторождений, опирающиеся на результаты изучения химических свойств этих систем на основе новых и новейших данных химического анализа. Растущее потребление нефти и нефтепродуктов, постепенное истощение эксплуатируемых нефтяных месторождений, порождаемые экологические проблемы и экономические причины делают весьма актуальной переработку тяжелых нефтяных остатков (ТНО). Как известно, ТНО отличаются разнообразием и сложностью элементного и особенно углеводородного, фракционного и иного составов, что стимулирует необходимость развития соответствующей химико-аналитической базы, способной поддерживать развитие науки и технологии в этом направлении. Таким образом, тема диссертации Н.С. Мусиной может быть признана актуальной в теоретико-прикладном и практическом отношении, поскольку нацелена на углубленное – с целью получения новой химико-аналитической информации – исследование проблем аналитической химии ТНО.

Диссертационная работа Мусиной Н.С. изложена на 187 с. печатного текста, включающего 6 глав (гл. 1 – литературный обзор, гл. 2 – 6 экспериментальная часть), содержит 55 таблиц, 32 рисунка и библиографический список из 289 наименований. В литературном обзоре диссертант подробно рассматривает состав и свойства ТНО, методы исследования их состава, схемы выполнения их группового и структурно-группового анализа и используемые, включая стандартные, методы и аттестованные методики выполнения элементного анализа. Важный и интересный материал обобщен в разд. 1.3, посвященном весьма сложным и специфичным вопросам пробоподготовки, когда проблемы начинаются уже при переводе проб в раствор. Высокий научный уровень отличает и рассмотрение влияния энергетического воздействия на ТНО как на сложную дисперсную систему с обсуждением описанных в литературе теоретических моделей – это и акустические и резонансные методы, СВЧ и УФ излучение, воздействие магнитных полей на реологические и другие свойства нефтяных дис-

персных систем, которые могут оказаться важными для химического анализа ТНО. Обоснованные выводы из обзора, приведенные на с. 46–47, позволили диссертанту наметить вектор выполнения всего исследования, учитывающий сложный углеводородный и элементный состав ТНО, состояние теории и практики анализа этих систем, включая новые приемы пробоподготовки, связанные с использованием воздействия на них различных энергетических полей.

Объекты исследования, реагенты, аппаратура и методология и техника эксперимента подробно описаны в гл. 2. Так, исследовались ТНО нефтей из месторождений различной географии – Шнаковского (Зап. Казахстан), Черниговской и Самарской, показатели которых детально систематизированы в табл. 5–16, использовались реактивы известных фирм квалификации х.ч., многоэлементные стандартные образцы состава для ИСП-АЭС Conostan<sup>®</sup>S-21 в светлом масле и многоэлементные стандарты ISP-MS-68A в азотной кислоте, инструментарий исследования включал мощное современное оборудование для ИСП-АЭС, ИСП-МС, ТСХ-ПИД, ГХ-МС, вращающиеся спиральные колонки с центрифугами, импульсную намагничивающую установку МО-919 с различными индукторами и др. Экспериментальная часть исследования, изложенная в гл. 2, четко и корректно обосновывает использованную «многомерную» методологию, что представляется особенно важным ввиду необычайности сложности объектов исследования.

Результаты исследования и их обсуждение изложены в гл. 3 – 6. В гл. 3 приведен обширный материал по определению примесного элементного состава ТНО ИСП-АЭС с непосредственным вводом раствора пробы в аргонную плазму. Наряду с исследованием влияния способов пробоподготовки (табл. 22, по Сокслету и в шейкере), это потребовало решения ряда проблем, связанных с большим количеством углерода в таких пробах и в возможных вследствие этого спектральных наложениях, что было учтено при выборе аналитических линий (табл. 21, 23 – атомные либо ионные линии; текст на с. 75, 76), когда устойчивость плазмы была достигнута при использовании растворов в толуоле (и *o*-ксилоле) при быстром охлаждении их до отрицательных температур (с. 72) и специально подобранных условиях «горения» плазмы (с. 77).

Результаты определения элементов ИСП-АЭС были проверены данными ИСП-МС с предварительным автоклавным вскрытием проб ТНО, результаты определений этими двумя методами сопоставлены в табл. 26. Диссертант корректно отмечает не-

возможность определения Fe и Ca ввиду конструктивно непреодолимых особенностей масс-спектрометра вследствие помех полиатомных ионов  $\text{ArO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$ . Соответствие всех сопоставляемых результатов, учитывая необычайную сложность объектов анализа, представляется достоверным и правильным. Например, в случае Cr, определяющегося в ТНО только ИСП-МС после автоклавной пробоподготовки, возникает вопрос об отсутствии изобарного наложения полиатомных ионов  $\text{ArC}^+$  за счет матрицы. Однако, анализ соответствующих данных по Cr в табл. 28–31, 33 при пробоподготовке с использованием ВСК для экстракции элементов в азотную кислоту, убеждает в корректности данных диссертанта и в привлекательности использования этого нового для анализа ТНО приема пробоподготовки. Достоверность результатов определений примесных элементов в ТНО подчеркивает и корректность вывода диссертанта о связи величины соотношения  $\text{V/Ni}$  с соответствующим месторождением нефти.

Определение группового состава ТНО, выполненное методом ТСХ-ПИД, изложено в гл. 4. Использование в качестве подвижной фазы одного толуола во всех случаях позволило автору установить наличие 6 групп таких органических компонентов, как насыщенные и ароматические (моно-, ди- и поли-) углеводороды, полярные смолы, асфальтены, соотношение между которыми найдено надежно зависящим от месторождения соответствующих нефтей (с. 102, табл. 36). Интересно, что установленные закономерности хорошо коррелируют с физико-химическими показателями исходных нефтей. Возможно, дополнительным положительным моментом в этой главе были бы и оценочные интервальные значения  $\tau_f$ , в тексте не найденные.

При выполнении обширных исследований ТНО методом ГХ-МС (гл. 5) для расширения функциональных возможностей метода диссертант, опираясь на опубликованные данные, иногда и неоднозначные, активно использовал нетрадиционные приемы пробоподготовки, заключающиеся в воздействии на них различных энергетических потоков – теплового, ультразвукового, ионизирующего и магнитного. Так, по данным диссертанта, после облучения пробы нефти, растворенной в толуоле, рентгеновским излучением, на хроматограмме появляются пики, отвечающие углеводородам  $\text{C}_{15}\dots\text{C}_{30}$  (рис. 15), что может быть объяснено радиационно-химическими превращениями, хотя сложность эксперимента сильно ограничивает практическое использование этого приема. Более изысканным является, по данным диссертанта, воздействие импульсного магнитного поля на примесный состав важных для темы исследования

растворителей – *n*-гексана, толуола, дихлорметана, *n*-пентана, изложенное в разд. 5.2, и далее на растворы ТНО в этих органических растворителях (разд. 5.3). Учитывая обзорные данные, рассмотренные диссертантом на с. 104–106 и экспериментальные факты (рис. 16–19), можно признать постулируемый диссертантом факт магнитной активации процессов некоторого изменения примесного состава растворителей.

Учитывая известные факты применения магнитной обработки в нефтедобыче и нефтепереработке и публикации, посвященные этому вопросу, диссертант предпринял удачную попытку в использования магнитной обработки проб перед анализом растворов ТНО методом ГХ-МС. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 45–48 и рис.20–29, на которых приведены соответствующие хроматограммы, однозначно свидетельствуют об отчетливом эффекте влияния магнитной активации ТНО на появление новых, легко идентифицируемых, пиков, свидетельствующих о появлении соответствующих компонентов в системе. Ввиду высокой сложности проблемы с с предположительными интерпретациями диссертанта (с. 136–141) и с выводами по этому вопросу (с. 142), в общем, согласующимися с литературными данными, можно согласиться: получена новая интересная и имеющая химико-аналитическое значение информация (см. табл. 50). Однако, здесь тутчас возникает вопрос о практике исследования ТНО методом ЯМР, как тогда интерпретировать эти данные (см. также, напр., электронный ресурс <http://econf.rae.ru/article/4571> (дата обращения: 16.06.2014)? Совершенно справедливо, подчеркивая проблемный характер вопроса, диссертант приходит к логичному заключению о необходимости накопления массива экспериментальных данных для соответствующей базы.

Экспериментальная часть диссертации завершается гл. 6, в которой выполнена оценка возможностей применения ВСК для фракционирования сырой нефти, когда эффект разделения достигается под действием физических сил, действующих на элементы системы в процессе кругового и планетарного вращения. Процесс может быть привлекательным для фракционного разделения нефтей, поскольку осуществляется в изотермическом режиме, что позволяет сохранить исходный состав объекта. Здесь эффект фракционирования доказан экспериментально и конструктивно обоснован на основе приложения к системе принципов химической гидродинамики, исходя из классического уравнения Навье-Стокса (с. 150–154), что позволило сформулировать

рабочие, в том числе и конструктивные. параметры ВСК для фракционного разделения нефтей.

Научная новизна диссертации Мусиной Н.С. опирается на большой, разнообразный и интересный экспериментальный материал, включающий проработку всех стадий химического анализа – от пробоподготовки, собственно анализа, – вплоть до интерпретации полученных результатов, и состоит в том, что в ней разработана и опробована методология комплексного химико-аналитического исследования ТНО, включающая:

- новые подходы в пробоподготовке исследовавшихся ТНО под энергетическим воздействием различных физических полей – магнитного, ультразвукового и рентгеновского и установлены факты изменения состава;
- новые приемы непосредственного использования полученных после пробоподготовки растворов в толуоле в методах ИСП-АЭС, ИСП-МС, ГХ-МС и ТСХ-ПВД с термосканированием;
- показана эффективность магнитной обработки проб ТНО перед их газохроматографическим исследованием;
- обоснована и доказана перспективность использования ВСК для экстракционного концентрирования и выделения микроэлементов, а также для нетермического разделения сырой нефти на фракции.

Практическое значение выполненных исследований определяется необходимостью анализа ТНО для решения различных задач не только химии нефти, но и технологии ее переработки и определяется возможностью широкого приложения разработанной методологии. Полученные массивы цифровой информации могут быть интересными для обработки их на основе приемов хемометрики с целью поиска новых взаимосвязей.

По диссертации Мусиной Н.С. имеются следующие вопросы и замечания:

- 1) В табл. 21, 23, 34 оценки пределов обнаружения элементов в ТНО методом ИСП-АЭС (мг/кг) в некоторых случаях указаны с избыточным количеством значащих цифр, с чем трудно согласиться, поскольку теоретическая погрешность таких оценок не может быть менее 33 %;
- 2) Поскольку в исследовавшихся пробах установлено наличие ферромагнитных примесей, роль их при обсуждении влияния магнитной обработки на

изменение состава ТНО перед газохроматографическим исследованием в диссертации не дискутируется, хотя в литературе влияние этого фактора, конкретно агрегатов ферромагнитных частиц и кавитационных эффектов в НДС, обсуждается (см., напр., электронный ресурс <http://magneticliquid.narod.ru/authority/092.htm> (дата обращения: 18.06.2014));

- 3) в работе не приводятся интервальные данные по величинам  $r_f$  для различных фракций ТНО: на рис. 20–28 было бы желательным отметить и отнесение пиков; в тексте на с. 6, 94, 97, 116, 117, 143 выявлены опечатки.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и не отражаются на основных положениях научной новизны, практической значимости полученных результатов и выводов из всего исследования.

Диссертация хорошо оформлена, хорошо написана и тщательно отредактирована. Корректно и достоверно сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость. Сформулированные выводы обоснованы, объективны и достоверны, поскольку опираются на большой, тщательно проработанный экспериментальный материал, обсужденный на основе современных корректных моделей и представлений. Указанные критерии в полной мере относятся и к сформулированным диссертантом итоговым выводам, — они согласованы, корректны, внутренне непротиворечивы и достоверны.

Основные результаты работы достаточно полно опубликованы в печати и обсуждены научной общественностью на различных конференциях. Автореферат корректно отражает содержание диссертации. Результаты диссертации можно использовать в ИНХС РАН, ИОНХ имени Н.С. Курнакова, в Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина, в химико-аналитических лабораториях нефтеперерабатывающих предприятий и фирм.

Экспертиза содержания работы позволяет установить, что диссертация Мусиной Н.С. является полноценной законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, в которой на основе нового обширного экспериментального материала содержится интересное решение актуальной задачи комплексного химико-аналитического исследования ТНО. Результаты диссертации опубликованы в ведущих журналах перечня ВАК (4), включая

издания с достаточным индексом цитирования, и доложены на различных конференциях и форумах (всего 15). Автореферат диссертации отвечает ее содержанию.

Таким образом, диссертация Мусиной Н.С. представляет собой научно-квалификационную работу, отвечающую паспорту специальности 02.00.02 – Аналитическая химия и удовлетворяет требованиям п.9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного 24 сентября 2013 года Постановлением Правительства Российской Федерации № 842. Автор диссертации – Мусина Наталья Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Официальный оппонент:  
доктор химических наук,  
профессор, зав. каф. аналит. химии  
РХТУ им. Д.И. Менделеева



КУЗНЕЦОВ В.В.

20.06.2014.

Подпись Кузнецова В.В. удостоверяю  
Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева  
докт. техн. наук., проф.



ГУСЕВА Т.В.