

На правах рукописи

ОХЛОПКОВ Алексей Сергеевич

**СВОЙСТВА ТОВАРНОЙ СЫРОЙ НЕФТИ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ
ИДЕНТИФИЦИРОВАТЬ ИСТОЧНИК НЕФТЯНОГО
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ**

Специальность 03.02.08 – Экология
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2015

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета ФГАОУ ВО Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Экспертно-криминалистической службе – региональном филиале Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Нижний Новгород

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, почетный профессор университета, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки и техники РФ, Академик Международной академии наук Высшей школы
ЗОРИН Аркадий Данилович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, заведующий лабораторией газового анализа и экотоксикологии Института биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва
АЛЕКСАНДРОВ Евгений Николаевич

доктор химических наук, профессор кафедры «Химия» Ульяновского государственного технического университета
БУЗАЕВА Мария Владимировна

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», г. Москва.

Защита диссертации состоится “___” ноября 2015 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д.212.166.12 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп.1.

E-mail: dis212.166.12@gmail.com

Факс: (831) 462-32-18

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке и на сайте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского по адресу: <http://diss.unn.ru/520>, с авторефератом – в сети Интернет на сайте ВАК России по адресу: <http://vak.ed.gov.ru/dis-list>.

Автореферат разослан “___” _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат биологических наук

Зазн

Н.И. Зазнобина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Нефть является одним из основных загрязнителей природной окружающей среды. Причинами загрязнений могут быть аварии, нарушение технологии добычи, транспортировки, переработки нефти.

Наиболее опасными источниками загрязнения окружающей природной среды нефтью являются несанкционированные врезки в нефтепроводы, транспортирующие товарную сырую нефть. Сложность идентификации нефти, усугубляется тем, что все, без исключения, нефтяные компании осуществляют смешение нефти из различных месторождений, в результате которого затруднен адекватный учет специфических индикаторов качества сырья. Однако, все товарные сырые нефти каждой нефтяной компании, как и нефти с места ее добычи, имеют свой индивидуальный «генетический» код с набором определенных физико-химических показателей, информация о которых позволяет идентифицировать источник нефтяного загрязнения.

Целью диссертационной работы явилось установление химического структурно-группового состава, изучение физико-химических характеристик товарных сырых нефтей различных ведущих нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих компаний РФ с целью возможной последующей идентификации источника загрязнения окружающей среды нефтью. В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка алгоритма, позволяющего решать вопрос об идентификации товарной сырой нефти.

2. Разработка лабораторного способа пробоподготовки образцов нефти для анализа, связанных с обезвоживанием водно-нефтяных эмульсий, содержащих воду от 5 до 25 мас. %.

3. Исследование структурно-группового состава товарных сырых нефтей различных нефтяных компаний РФ методами ИК-спектроскопии и ГХ-МС, а также определение физико-химических характеристик нефти: кинематическая вязкость; плотность; содержание воды, серы, хлористых солей, хлорорганических соединений, асфальтенов, выход углеводородных фракций при разгонке сырой нефти.

4. Разработка высокочувствительного рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) для определения количественного содержания хлорорганических соединений (ХОС) в сырой нефти.

5. Изучение распределения легколетучих хлорорганических соединений во фракциях, образующихся в процессе разгонки сырой нефти.

Научная новизна диссертационной работы.

- Впервые предложен алгоритм идентификации товарной сырой нефти без использования «эталонных» образцов, основанный на исследовании свойств нефти, отражающих генетические особенности, структурно-групповой состав и

физико-химические показатели качества нефти. Этот алгоритм идентификации нефти позволяет не только установить источник загрязнения окружающей природной среды нефтью, но и установить ее геохимическое происхождение.

- Предложен лабораторный метод обезвоживания водонефтяных эмульсий с высоким содержанием воды (более 5 мас.%), сочетающий обработку образцов ультразвуком с частотой 35 кГц с последующей доосушкой классическими методами (сорбция воды предварительно прокаленными неорганическими солями).

- Изучены спектральные характеристики, структурно-групповой состав и физико-химические показатели 20 образцов товарной сырой нефти ведущих нефтяных компаний РФ.

- Разработана методика рентгенофлуоресцентного метода определения содержания хлорорганических соединений в нефти без предварительной трудоемкой пробоподготовки. Данный метод является высокочувствительным и селективным и позволяет контролировать ХОС в сырой нефти на уровне 10^{-5} мас.%.

- Исследовано распределение содержания ХОС во фракциях, получаемых в процессе разгонки сырой нефти. Показано, что основной вклад в содержание ХОС в образцах сырой нефти вносят легколетучие ХОС с температурой кипения не превышающей 105 °С.

Практическая значимость. По теме диссертации Приказами Федеральной таможенной службы России (ФТС России) и Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления (ЦЭКТУ) внедрены в экспертную практику два методических пособия:

- 1) Исследование битуминозной нефти в таможенных целях // Методическое пособие (утверждено Приказом ФТС от 16.02.2011 г. №329; Приказом ЦЭКТУ от 14.12.2010 г. №332 «О внедрении методических рекомендаций и пособий в экспертную практику»).

- 2) Идентификационное исследование нефти и нефтепродуктов в таможенных целях // Методическое пособие (утверждено Приказом ЦЭКТУ от 21.03.2013 г. №120 «О внедрении методик, методических рекомендаций и пособий в экспертную практику»).

Положения, выносимые на защиту.

- Комплексный анализ свойств нефти, отражающих генетические особенности, структурно-групповой состав и физико-химические показатели качества нефти, позволяет установить некоторые корреляционные зависимости между свойствами товарной сырой нефти и ее происхождением. Корреляционные зависимости могут быть использованы при идентификации источника загрязнения окружающей природной среды нефтью без использования «эталонных» образцов.

- Использование ультразвука с частотой 35 кГц является весьма эффективным способом обезвоживания сильнообводненных образцов сырой нефти при лабораторном анализе.

- При определении содержания хлорорганических соединений в сырой нефти рентгенофлуоресцентный метод (РФА) является высокочувствительным. РФА позволяет контролировать ХОС на уровне 10^{-5} мас.% и изучать распределение содержания ХОС во фракциях, получаемых в процессе разгонки сырой нефти.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: VII Международная научно-практическая конференция «ХИМИЯ – XXI ВЕК: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2003 г.), 10-ая Нижегородская сессия молодых ученых «Голубая Ока» (Дзержинск, 2005 г.), 8-ая конференция молодых ученых-химиков г. Н. Новгорода. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород, 2005 г.), Научно-технический совет ЦЭКТУ (Нижний Новгород: ФТС России ЦЭКТУ, 2011 г.).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях, 4 тезисах докладов и 2 методических пособиях.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль в постановке задач, выборе способов их решения, обработке экспериментальных данных, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также оформлении результатов в виде научных статей. Экспериментальная часть диссертации выполнена лично автором или под его руководством в Экспертно-криминалистической службе – региональном филиале Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Нижний Новгород (далее: ЭКС – региональный филиал ЦЭКТУ г. Нижний Новгород, ЭКС).

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность руководству ЭКС – регионального филиала ЦЭКТУ г. Нижний Новгород и коллективу отдела экспертиз товаров органического происхождения ЭКС за помощь при выполнении экспериментальной части, обработке и обсуждении полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 130 страницах, включая 27 рисунков, 32 таблицы и 4 приложения. Библиографический список насчитывает 155 наименований.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Первая глава работы содержит литературный обзор, в котором приводятся и обсуждаются данные по химическому составу и физическим свойствам нефти, существующим системам классификации нефти, данные о методах ее идентификации и исследовании.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Общая характеристика работы. Объекты исследования

Идентификация источника загрязнения окружающей природной среды нефтью предполагает установление качественного и количественного структурно-группового состава, а также непосредственное определение физико-химических показателей качества нефти. В связи с этим, идентификацию образцов нефти условно можно разделить на три этапа: 1) исследование качественного и количественного структурно-группового состава методами хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии; 2) определение физико-химических показателей качества нефти; 3) комплексная оценка полученной информации по составу и свойствам нефти.

Для разработки “без эталонного” способа идентификации нефти нами были изучены структурно-групповой состав и физико-химические показатели качества 20 (двадцати) образцов товарной сырой нефти с различных узлов учета ведущих нефтяных компаний Российской Федерации.

2.2. Методика обезвоживания сырой нефти в лабораторных условиях

Перед всеми испытаниями необходимо определять содержание воды в образце. Присутствие воды затрудняет исследование образцов, искажает результаты измерений некоторых параметров, например, таких, как фракционный состав, кинематическая вязкость, температура застывания и температура вспышки. Классические методы обезвоживания, заключающиеся в сорбции воды предварительно прокаленными неорганическими солями, решают проблему исследования слабо обводненных образцов с содержанием воды до 4 мас.%. При большем содержании воды эти методы не используются, т.к. удалить воду таким способом невозможно. На практике же чаще встречаются образцы с большим содержанием воды (до 25 мас.%), являющиеся следствием подмены украденной нефти из магистральных нефтепроводов водой.

Целью настоящей части работы явилось исследование возможности разделения водонефтяных эмульсий (при содержании воды от 5 до 25 мас.%) с помощью ультразвука. Кроме того, в ходе данного исследования была оценена степень влияния ультразвука (частота 35 кГц) на качественный состав и свойства образцов нефти после обработки ультразвуком.

Для разделения водонефтяных эмульсий была использована лабораторная ультразвуковая ванна «Сапфир» с частотой 35 кГц при температуре 20 °С. Для доказательства эффективности метода использовали стандартные растворы

водонефтяных эмульсий с концентрацией воды 5, 10, 15, 20 и 25 мас.%. Для приготовления стандартных растворов применялась сырая нефть и водопроводная вода. Растворы готовились путем обычного смешения. Содержание воды в стандартных растворах до и после обработки ультразвуком контролировали каждые 30 минут. Степень извлечения воды из испытуемого образца рассчитывали по формуле 1:

$$K = \frac{\omega_0 - \omega_i}{\omega_0} * 100 \quad (1)$$

где K – степень извлечения воды, %;

ω_0 – массовое содержание воды в исходном образце нефти, %;

ω_i – массовое содержание воды в образце нефти после обработки ультразвуком, %;

100 – коэффициент перевода в проценты.

Установлено, что в течении двенадцати часов (времени проведения эксперимента) наблюдается положительная динамика деэмульгации приготовленных образцов, т.е. ультразвуковая обработка приводит к агрегированию диспергированной воды. При этом содержание воды в образце снижается до 4,0 мас.%. Вода, диспергированная предложенным способом, декантируется. Затем образцы досушивались стандартным способом с использованием обезвоженных солей.

Влияние ультразвука на качественный состав образцов нефти оценивалось хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе «Agilent 6850/5973N». Затем для сопоставления с ранее полученными значениями плотности и кинематической вязкости (до смешения образца нефти с водой), провели повторное определение этих же параметров у обезвоженного образца с использованием ультразвука (таблица 1).

Как видно из таблицы 1, каких-либо изменений в значениях физико-химических показателей не выявлено, что лишь подтверждает данные о неизменности состава образца и его физико-химических свойств до и после обработки ультразвуком заданной частоты (35 кГц). Обработка ультразвуком не оказывает заметного влияния на состав образцов сырой нефти, а значит и на его физико-химические свойства.

Таким образом, данное исследование позволяет оценить возможность использования ультразвука (с частотой 35 кГц) при лабораторном анализе для обработки сильно обводненной нефти. Показано, что при обработке образцов нефти ультразвуком каких-либо изменений в составе и в значениях их физико-химических показателей не выявлено.

Поскольку влияние частоты ультразвука, отличной от 35 кГц, на нефтепродукты не изучено, следует придерживаться указанной частоты ванны, при использовании которой не установлено изменения состава и свойств нефтепродукта.

**Физико-химические показатели некоторых образцов сырой нефти
до и после обработки ультразвуком.**

Условное обозначение образца нефти по ГОСТ Р 51858-2002	Физико-химические показатели, измеренные при 20 °С			
	Плотность, кг/м ³		Кинематическая вязкость, мм ² /с	
	До обработки (образец нефти до смешения с водой)	После обработки (обезвоженная нефть)	До обработки (образец нефти до смешения с водой)	После обработки (обезвоженная нефть)
Нефть 2.3.1.1	872,3	871,8	14,21	14,20
Нефть 2.2.1.1	866,5	866,3	12,87	12,83
Нефть 2.1.3.1	831,3	831,4	9,364	9,362
Нефть 3.3.3.2	885,0	884,7	26,28	26,27
Нефть 4.4.3.2	944,5	945,1	165,4	166,9

Апробация данного метода обезвоживания была проведена на базе химической лаборатории ЭКС – регионального филиала Центрального экспертно-криминалистического таможенного управления г. Нижний Новгород.

2.3. Первый этап идентификации нефти

Исследование структурно-группового состава нефти методами ГХ-МС и ИК-спектроскопии

Известно, что основную часть общего органического загрязнения окружающей природной среды составляют вещества нефтяного происхождения. Для качественного и количественного их определения аналитическими методами в компонентах окружающей среды и установления источников происхождения загрязнения нефтью являются методы хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) и ИК-спектроскопия. Благодаря высокой чувствительности, избирательности, экспрессности и автоматизации данных методов с использованием электронных библиотек спектров различных соединений и веществ, возможно определение более точного структурно-группового состава нефти, получить подробную информацию о компонентах нефти. Полученные сведения были использованы для установления зависимостей типа: состав – свойство.

ГХ-МС анализ образцов товарной сырой нефти был проведен на приборе «Agilent 6850-GC/5973N-MS». Разделение проб анализируемых образцов проводился на кварцевой капиллярной колонке с неподвижной жидкой фазой – диметилполисилоксан (100%). Хроматограммы записывали по полному ионному току. Идентификацию пиков на хроматограммах проводили путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами веществ, представленных в библиотеке спектров «NIST 11».

По площадям хроматографических пиков отдельных углеводородов методом внутренней нормализации рассчитывался индивидуальный структурно-групповой углеводородный состав нефтей. Устанавливали наличие УВ-биомаркеров (фитан и пристан) и их соотношение в анализируемых образцах нефти. Результаты расчета структурно-группового состава для некоторых исследуемых образцов товарной нефти представлены в таблице 3.

Было показано, что каждый образец нефти имеет свой характерный профиль хроматограмм. Так, большинство нефтей обладает практически равновесным отношением легкой фракции и парафино-нафтенного «горба». Однако, нефти ОАО «Татнефть» характеризуются увеличением концентрации насыщенных углеводородов в сторону более тяжелой фракции. В свою очередь, хроматограмма образца с наименованием «Газовый конденсат в смеси с нефтью» имеет обратную картину, заметно преобладает количество легкой фракции над тяжелой фракцией. Однако отличительной особенностью всех нефтей является величина отношения УВ-биомаркеров (рис. 1):

- для нефтей, принадлежащих ОАО «Лукойл», №№1-4 составляет от 0,97-1,13;
- для нефтей ОАО «Газпром» №№5-8 – от 0,90 до 0,99;
- для нефтей ОАО «Роснефть» №№9-12 – от 0,98 до 1,04;
- для нефтей ОАО «Татнефть» №№13-16 –от 0,72 до 0,85;
- для нефтей ОАО «ТНК» №№17-20 –от 1,12 до 1,22.

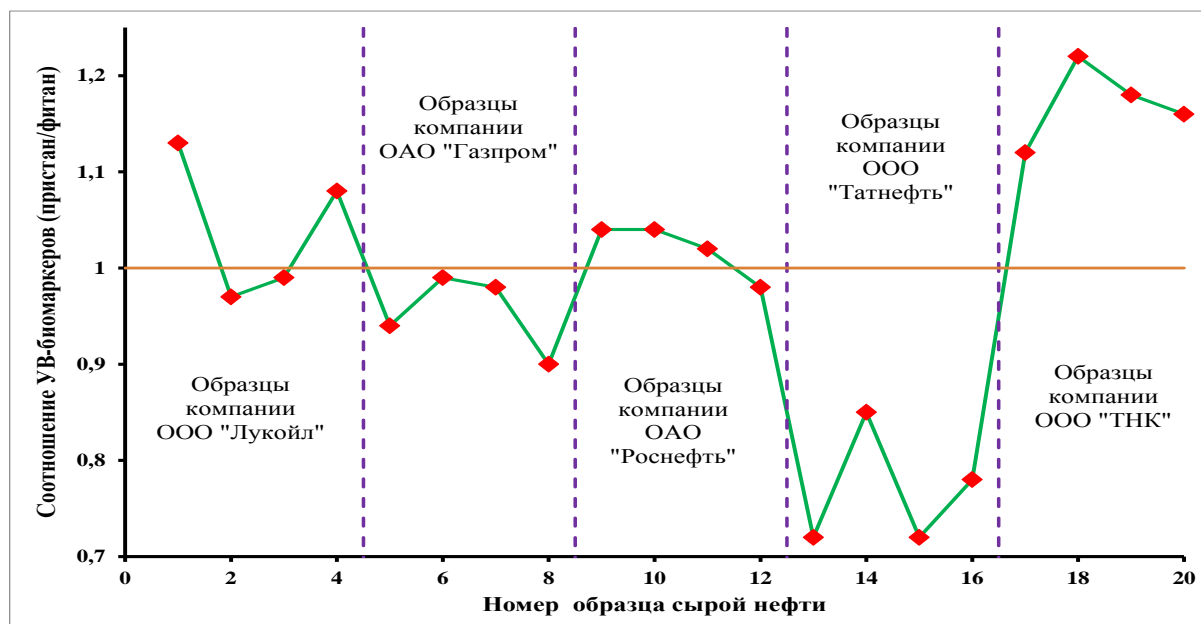


Рис. 1. Соотношение УВ-биомаркеров в исследуемых образцах сырой нефти.

Таким образом, полученные данные хроматографического анализа как по установлению структурно-группового состава, по соотношению углеводородов-биомаркеров в исследуемых нефтях, так и профилю хроматограммы позволяют достаточно точно идентифицировать источник нефтяного загрязнения окружающей среды.

ИК-спектры образцов сырой нефти были получены на ИК-Фурье-спектрометре «Nicolet 6700». При этом определялись характерные линии поглощения в ИК-спектрах в диапазоне 4000-650 см⁻¹. При сопоставлении ИК-спектров нефти были использованы следующие полосы поглощения: 1600 см⁻¹, характеризующие наличие ароматических структур в нефти, 725 и 1377 см⁻¹, характеризующие содержание метиленовых (-CH₂-) и метильных (-CH₃) групп в парафиновых углеводородах. Присутствие неразветвленных парафиновых структур подтверждалось наличием сильной полосы поглощения при 725 см⁻¹, разветвленных парафиновых структур при 1377 см⁻¹. Сопоставление оптических плотностей в максимумах данных полос поглощения с использованием общей базовой линии позволило получить спектральные коэффициенты: ароматичности, алифатичности и разветвленности. Результаты расчетов вышеуказанных спектральных коэффициентов для некоторых исследуемых образцов сырой нефти приведены в таблице 3.

Показано, что товарные нефти ведущих нефтеперерабатывающих и нефтедобывающих компаний РФ различаются по своим групповым химическим составам. Так, например, нефти, являющихся собственностью ОАО «Татнефть», характеризуются низкими значениями коэффициента алифатичности от 12,55 до 14,64, высоким разветвлением алифатических структур в основном от 1,82 до 2,11 и высоким содержанием ароматических структур ($C_{ap}=0,20-0,23$).

Спектральные характеристики могут быть использованы для определения происхождения или природы образца, например образец «Конденсат газовый в смеси с нефтью», который характеризуется в отличие от остальных образцов нефти высоким содержанием алкановых структур. Степень алифатичности $C_{ал}=25$, что для данной нефти является самым высоким значением из исследованных образцов нефти.

Количественное содержание ароматических углеводородов в образцах нефти рассчитывали как отношение суммы оптических плотностей полос ароматических структур к общей сумме оптических плотностей парафиновых и ароматических углеводородов. Было показано, что рассчитанное содержание ароматических углеводородов в исследуемых образцах нефти методом ИК-спектроскопии сопоставимо с аналогичными результатами, полученными методом хромато-масс-спектрометрии. При этом наблюдается незначительное завышение полученных значений методом ИК относительно ГХ-МС, которое не превышает 1,5 %.

Проведенный анализ позволил качественно и количественно охарактеризовать структурные фрагменты исследуемых образцов нефти при определении их структурно-группового углеводородного состава. Учитывая малое время (1 – 2 мин), затрачиваемое на проведение анализа при высокой информативности, ИК-спектроскопия является важным инструментальным

методом как при исследовании нефти, так и для установления происхождения или природы образца.

2.4. Второй этап идентификации нефти

Определение физико-химических показателей качества нефти

Вторым этапом, связанным с идентификацией нефти, явилось определение ряда физико-химических показателей качества образцов товарных сырых нефтей:

✓ определение плотности исследуемых образцов проводилось ареометрическим методом с использованием стандартных ареометров общего назначения АОН-1;

✓ фракционный состав определяли по ГОСТ 2177-99 на аппарате «АРН-ЛАБ-03»;

✓ кинематическую вязкость образцов сырой нефти определяли по методике, описанной в ГОСТ 33-2000, при температуре 20 °С с использованием капиллярных стеклянных вискозиметров типа ВПЖ-1 и ВПЖ-Т;

✓ определение массовой доли серы в исследуемых образцах проводилось на автоматическом энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе «Oxford LabX 3000» в соответствии с ГОСТ Р 50442-92;

✓ массовое содержание асфальтенов в исследуемых образцах сырой нефти определяли, используя методику удаления асфальтенов из битумов нефтяных, описанную в ГОСТ 17789-72;

✓ массовую концентрацию хлористых солей в исследуемом продукте определяли по ГОСТ 21534-76;

✓ содержание хлорорганических соединений (ХОС) определяли рентгенофлуоресцентным методом по разработанной нами методике.

Результаты определения физико-химических показателей качества для некоторых исследуемых образцов сырой нефти приведены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-химические показатели и структурно-групповой состав некоторых образцов товарной нефти различных нефтяных компаний РФ.

Нефть (Месторождение / узел учета нефти)	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	Массовое содержание, %				Структурно-групповой состав							Фракционный состав, мас. %			
			Сера	Неорганические хлориды, ×10 ⁻⁴	Хлорогенические соединения, ×10 ⁻⁴	Асфальтены	Степень агифатичности, С _{ал}	Степень разветвленности, С _p	Степень ароматичности, С _{ар}	Содержание парафиновых углеводородов, %	Содержание нафтеновых углеводородов, %	Содержание ароматических углеводородов, %	Соотношение изопрееноидов (пристан/фитан)	НК-180 °С	180-230 °С	230-350 °С	НК-350 °С
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Образец №1 Нефть (1011) ООО «Лукойл- Калининградморнефть» Кравцовское месторождение (пос. Романово)	818,0	3,7	0,36	119,1	2,28	0,71	16,53	1,58	0,17	66,09	17,42	13,45	1,13	24,6	7,8	32,2	64,6
Образец №8 Нефть (1.1.1.1) ООО «Газпромнефть-Восток» (Шингинское месторождение)	824,9	3,4	0,33	7,15	1,21	1,80	16,45	1,57	0,14	66,54	16,15	13,68	0,90	27,6	7,4	30,2	65,2
Образец №12 Нефть (1.1.1.1) ООО «РН-Комсомольский НПЗ»	839,0	5,2	0,58	12,87	1,41	1,08	16,46	1,74	0,17	69,02	15,46	14,17	0,98	26,5	7,0	30,8	64,3
Образец №15 Нефть (3.3.1.1) ПСП «Набережные Челны» СИКН-223	877,7	22,1	2,51	61,52	2,71	2,72	13,94	2,06	0,22	69,31	15,84	12,38	0,72	18,4	3,8	20,1	42,3
Образец №20 Нефть (2.1.1.2) ОАО «Ачинский НПЗ Восточной нефтяной компании»	839,0	4,8	0,67	8,58	1,76	0,81	18,97	1,57	0,14	65,51	16,92	13,25	1,16	25,3	8,0	31,8	65,1

Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный метод определения ХОС в сырой нефти

Работа была выполнена на рентгеновском сканирующем кристалл-дифракционном спектрометре «Спектроскан-V» (в дальнейшем спектрометр). Для достижения наибольшей чувствительности по хлору напряжение и ток на рентгеновской трубке были максимальными: напряжение на трубке составляло 40 кВ; ток – 4 мА. Время экспозиции – 120 секунд. Кристалл-анализатор – С(002) при выделении SiK_{α} -линии (4729,6 Å).

Для приготовления градуировочных растворов использовали хлорид натрия в деионизированной воде, а также хлороформ в толуоле. Градуировочные растворы готовили в диапазоне концентраций по хлору 10^{-2} – 5×10^{-5} мас.%. В качестве базового раствора служил раствор, содержащий 10^{-2} мас.% хлора. Растворы меньшей концентрации получали методом последовательного разбавления соответствующего базового раствора непосредственно перед применением.

Интенсивность аналитического сигнала от хлора была рассчитана с использованием программного обеспечения, предлагающегося к вышеуказанному прибору. Экспериментально полученные градуировочные зависимости интенсивности аналитического сигнала (I , имп/с) от содержания хлора (C , мас.%) в логарифмических координатах представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что величина интенсивности аналитического сигнала (имп/с) прямо пропорциональна содержанию хлора (мас.%) во всем диапазоне определяемых концентраций хлора в различных средах. Уравнения градуировочных графиков имеют следующий вид:

$$\lg I = a \cdot \lg C + b \quad (2)$$

где I – интенсивность аналитического сигнала от хлора, имп/с;

C – концентрация хлора, мас.%;

a, b – коэффициенты.

Также из этих же градуировочных зависимостей видно, что интенсивность аналитического сигнала от ковалентного связанного хлора примерно в 2,4 раза выше, чем от ионного связанного хлора. Такое явление связывали со следующими причинами: 1) различное число атомов хлора в молекулах хлорида натрия и хлороформа; 2) различное поглощение рентгеновского излучения применяемыми средами (толуол и вода).

Для выяснения первой причины такого явления были приготовлены смеси различающихся по числу атомов хлора в хлорсодержащих соединениях (четырёххлористого углерода в толуоле и дихлорэтана в толуоле). В результате проведенного исследования было установлено, что величина интенсивности аналитического сигнала не зависит от числа атомов хлора в молекуле соединения.

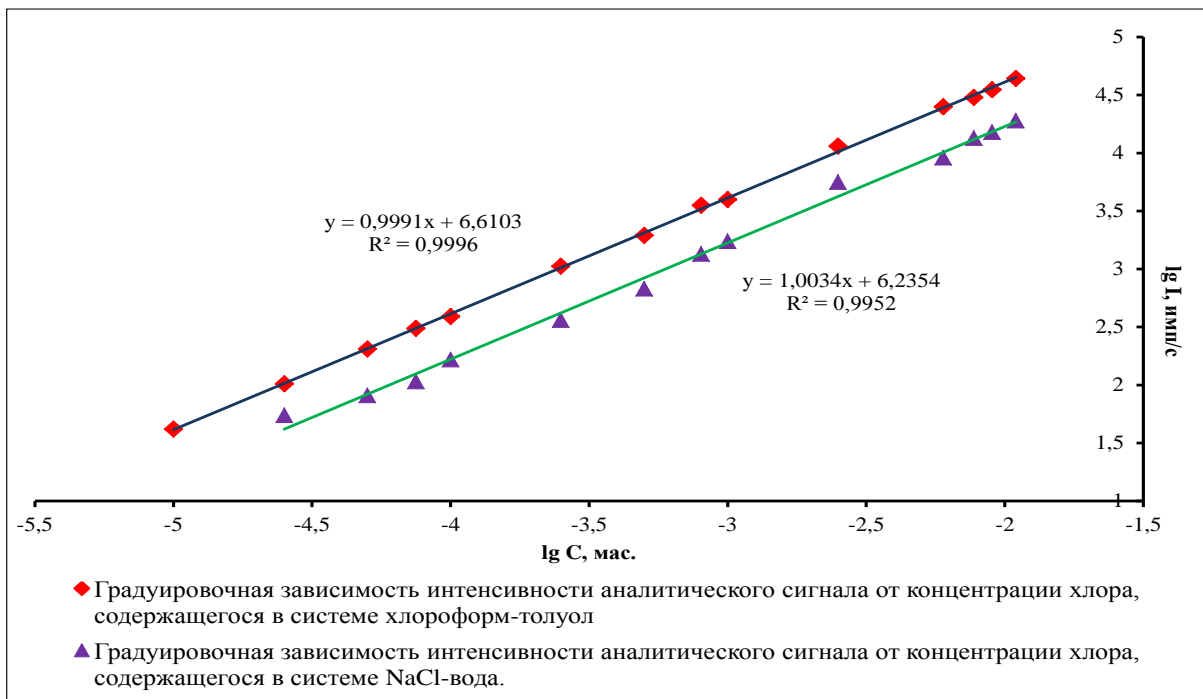


Рис. 2. Градуировочная зависимость интенсивности аналитического сигнала от содержания хлора.

Причина различной интенсивности аналитической линии хлора связана с поглощением рентгеновского излучения применяемыми средами (растворителями). Результаты расчета массового коэффициента поглощения воды ($\tau_m(H_2O) = 480,0 \text{ см}^2/\text{г}$) примерно в 2,4 раза больше массового коэффициента поглощения толуола ($\tau_m(C_7H_8) = 202,9 \text{ см}^2/\text{г}$).

Таким образом, нами было изучено влияние жидкой среды на интенсивность флуоресценции хлора при применении РФА. Показано, что при определении содержания ХОС в сырой нефти методом РФА целесообразнее использовать стандартные растворы, приготовленные смешением хлорорганического соединения в толуоле, так как эти растворы по своим оптическим характеристикам близки к сырой нефти. Рассчитанные значения предела обнаружения для органических и неорганических хлоридов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Пределы обнаружения для органических и неорганических хлоридов.

Хлориды	Предел обнаружения (в пересчете на хлор), мас. %
Органические	$(2,5 \pm 0,8) \times 10^{-5}$
Неорганические	$(6,1 \pm 0,6) \times 10^{-5}$

Показано, что рентгенофлуоресцентный метод является высокочувствительным и селективным и позволяет контролировать ХОС в сырой нефти на уровне 10^{-5} мас.%. Погрешность рентгенофлуоресцентного метода при определении содержания хлора в диапазоне концентраций от 10^{-2} до 10^{-5} мас.% не превышает 1 %.

Определение содержания ХОС в образцах товарной сырой нефти рассчитывали как среднее арифметическое не менее чем из пяти параллельных измерений. Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания ХОС в некоторых образцах сырой нефти представлены в таблице 3, из которой видно, что содержание хлорорганических соединений во всех исследуемых образцах сырой нефти не превышает 3×10^{-4} мас. %.

В настоящей части работы также была исследована зависимость распределения содержания ХОС во фракциях, получаемых при разгонке сырой нефти. Для этого образцы сырой нефти были подвергнуты разгонке на приборе «АРН-ЛАБ-03». Отогнанные фракции отбирали в отдельные приемники в интервале температур: 1) от начала кипения (НК) до 105 °С; 2) 105-135 °С; 3) 135-200 °С; 4) 200-305 °С; 5) 305 °С – конец перегонки; 6) кубовый остаток. Затем каждую фракцию помещали в отдельную кювету и помещали в пробозагрузочное устройство рентгенофлуоресцентного спектрометра «СпектросканV». Хлор определяли при условиях анализа, описанных выше. Полученные данные были представлены в виде зависимостей содержания ХОС (С, %) от объема (V, %) и от температуры разгонки (Т, °С). Было показано, что основной вклад в содержание ХОС в нефти вносят легколетучие хлорорганические вещества, выкипающие до 105 °С (см. рис. 3).

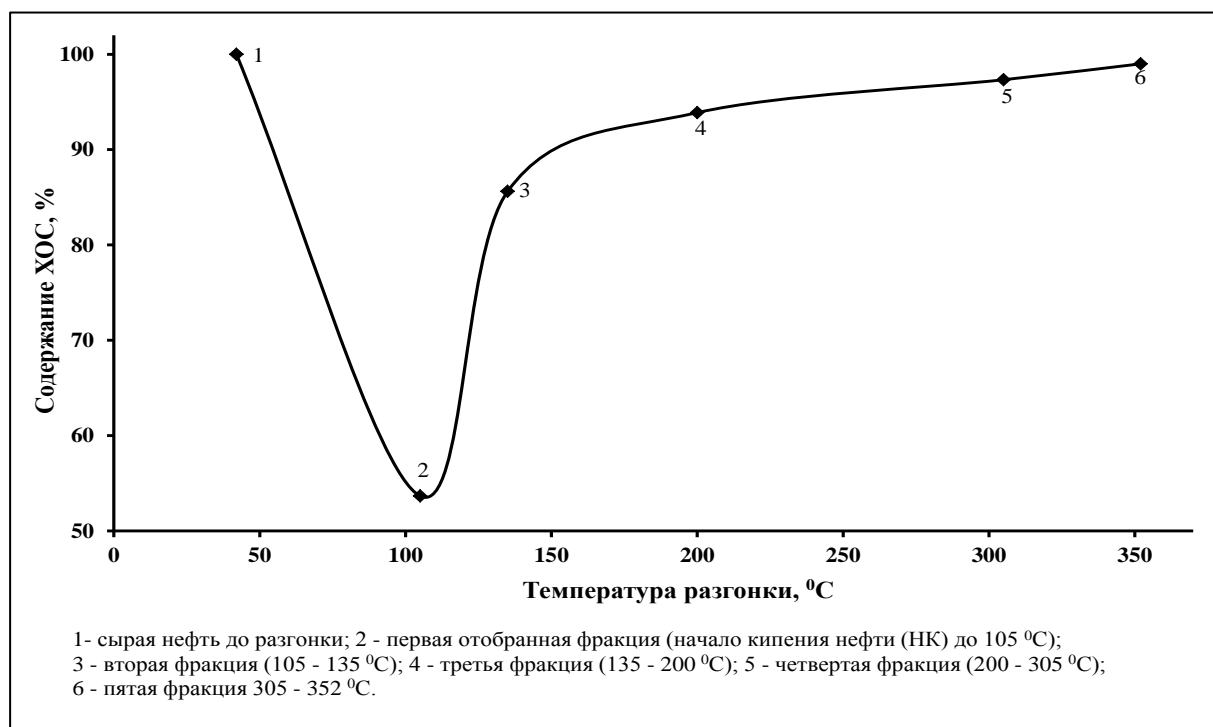


Рис. 3. Зависимость содержания ХОС от объема фракций, полученных в результате разгонки образца нефти¹.

¹ Образец сырой нефти был предоставлен компанией ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» в 2001 году, который был взят на одном из месторождений, разрабатываемых компанией «Лукойл».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже было отмечено выше, идентификация источника загрязнения окружающей природной среды нефтью включает в себя три взаимосвязанных этапа. Для осуществления последнего этапа и, следовательно, для наглядного представления информации о всех данных, полученных на первых двух этапах идентификации, исследуемых образцов нефти нами был выбран графический способ, который основан на построении зависимости приведенной величины интересующего нас показателя от его порядкового номера.

В качестве идентифицирующих показателей были выбраны:

- 1) генетические особенности нефти (соотношение УВ-биомаркеров: пристан/фитан);
- 2) структурно-групповой состав;
- 3) семь физико-химических показателей качества (плотность, кинематическая вязкость, массовая доля серы, хлорорганических соединений, асфальтенов и данные фракционного состава: НК-180 °С и НК-350 °С).

В качестве базового образца нефти был использован образец «Конденсат газовый в смеси с нефтью» Газоперерабатывающий завод ООО «Газпром добыча Оренбург». Значения приведенных величин показателей рассчитывали по формуле 3:

$$X_{\text{пр}} = \frac{X_i}{X_j} \quad (3)$$

где $X_{\text{пр}}$ – значение приведенной величины показателя i -ого (неизвестного) образца нефти к величине соответствующего показателя базового образца нефти;

X_i – значение показателя i -ого (неизвестного) образца нефти;

X_j – значение показателя базового образца нефти.

Примеры полученных зависимостей для одной нефти от каждой нефтяной компании приведены на рисунке 4, из которых видно, что каждый образец нефти характеризуется индивидуальным профилем зависимости амплитуды показателя от его порядкового номера. В свою очередь, было показано, что профили имеют некую схожесть (повторяемость) для различных образцов нефти одной и той же нефтяной компании.

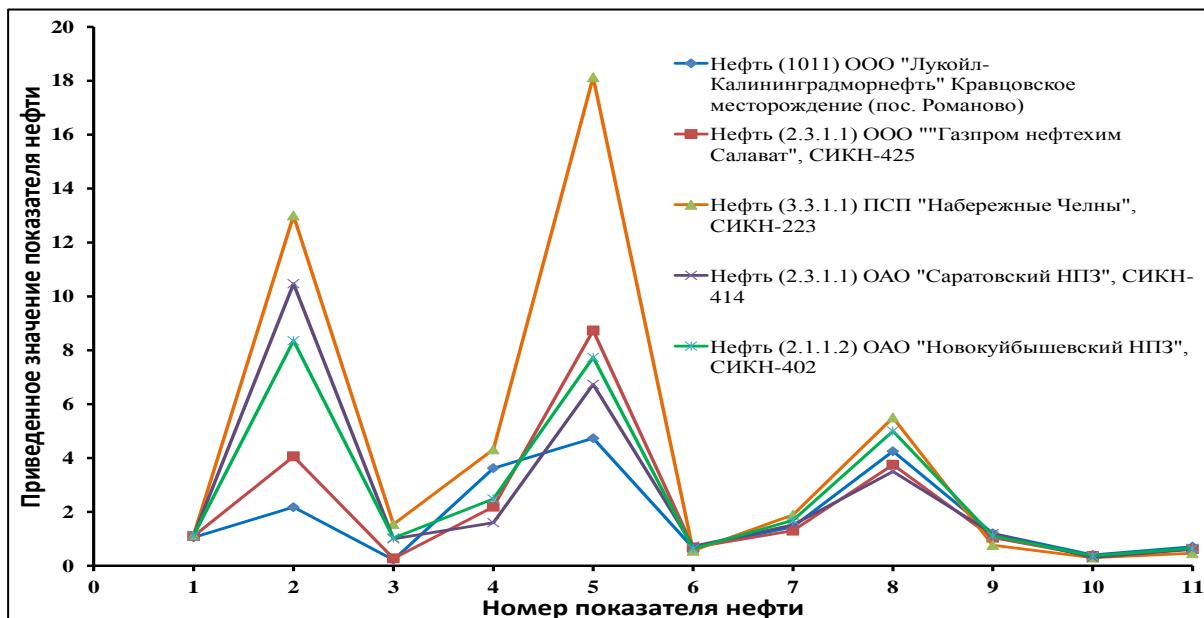


Рис.4. Зависимость приведенной величины показателя от его порядкового номера для образцов нефти ведущих нефтяных компаний РФ.

Идентификация неизвестных образцов нефти

Нами была проведена идентификация 4 (четырёх) неизвестных образцов нефти для установления их источника происхождения по описанной выше схеме. В качестве базового образца нефти также был использован образец «Конденсат газовый в смеси с нефтью» Газоперерабатывающий завод ООО «Газпром добыча Оренбург».

Результаты анализа неизвестных образцов нефти и приведенные значения показателей, вычисленные по формуле 3, сведены в таблицу 4.

Надежность данного алгоритма идентификации неизвестного образца нефти была оценена по коэффициенту идентичности (в процентах) величины исследуемого показателя неизвестного образца нефти с соответствующим показателем заранее проанализированным (известным) образцом нефти. Коэффициент идентичности рассчитывался по формуле 4:

$$\mu = \left(1 - \frac{|X_{\text{пр.}i} - X_{\text{пр.изв.}}|}{X_{\text{пр.изв.}}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

где μ – коэффициент идентичности значения показателя неизвестного образца с соответствующим показателем базового образца нефти, %;

$X_{\text{пр.}i}$ – значение приведенной величины показателя i -ого (неизвестного) образца нефти к величине соответствующего показателя базового образца нефти;

$X_{\text{пр.изв.}}$ – значение приведенной величины показателя известного образца нефти к величине соответствующего показателя базового образца нефти;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Результаты анализа неизвестных образцов нефти.

№ п/п	Показатель	Номер неизвестного образца нефти							
		1		2		3		4	
		Результат анализа	Приведенное значение параметра	Результат анализа	Приведенное значение параметра	Результат анализа	Приведенное значение параметра	Результат анализа	Приведенное значение параметра
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	827,0	1,07	864,6	1,11	865,6	1,12	874,4	1,13
2	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,0	2,35	12,8	7,53	13,8	8,12	20,5	12,06
3	Содержание серы, мас.%	0,21	0,13	1,19	0,73	1,58	0,97	2,80	1,72
4	Содержание ХОС, ×10 ⁻⁴ мас.%	2,01	3,19	1,16	1,84	1,74	4,97	2,92	4,17
5	Содержание асфальтенов, мас.%	0,84	5,60	1,14	7,60	3,13	20,87	2,63	17,53
6	Степень алифатичности, С _{ал}	16,61	0,66	17,52	0,70	14,18	0,57	14,00	0,56
7	Степень разветвленности, С _р	1,61	1,48	1,50	1,38	1,82	1,67	2,01	1,84
8	Степень ароматичности, С _{ар}	0,16	4,00	0,16	4,00	0,20	5,00	0,21	5,25
9	Соотношение изопреноидов (пристан/фитан)	1,11	1,17	1,09	1,16	0,69	0,73	0,81	0,86
10	Выход фракций: НК-180 °С, мас.%	23,7	0,39	23,8	0,39	17,8	0,29	17,1	0,28
11	Выход фракций: НК-350 °С, мас.%	62,3	0,68	59,0	0,65	42,7	0,41	44,6	0,49

Надежность алгоритма идентификации нефти рассчитывалось как среднее значение коэффициента идентичности отдельных показателей по формуле 5:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n)}{n} \quad (5)$$

где R – надежность алгоритма идентификации нефти, %;

μ_i – коэффициент идентичности значения i -ого показателя, %;

n – количество исследуемых показателей качества нефти.

Из таблицы 5 видно, что неизвестный образец нефти №1 по своим характеристикам наибольшее совпадение имеет с образцом нефти ООО «Лукойл-Калининградморнефть» Кравцовское месторождение (пос. Романово). Соответственно, профиль зависимости амплитуды приведенного значения показателя от его порядкового номера для неизвестного образца нефти №1 имеет также наибольшее совпадение с аналогичным профилем зависимости амплитуды

приведенного значения показателя от его порядкового номера для образца нефти ООО «Лукойл-Калининградморнефть» Кравцовское месторождение (пос. Романово) (см. рис. 5). При этом надежность идентификации нефти, вычисленная по формуле 5, составила **91,1 %**.

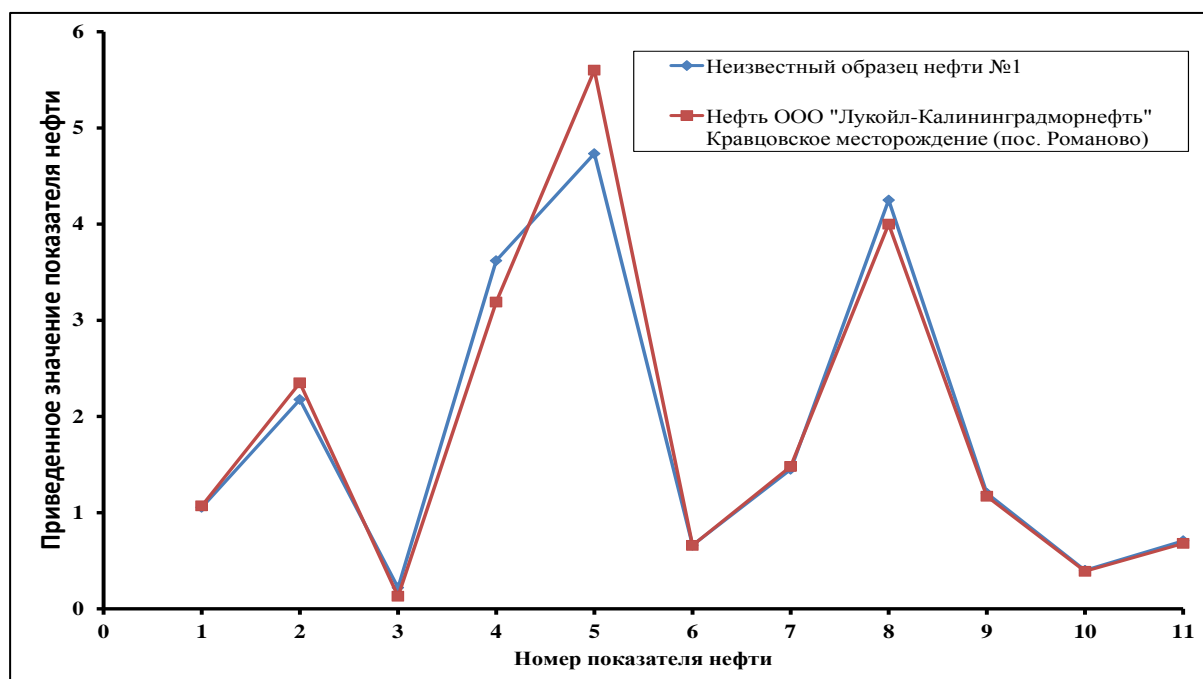


Рис.5. Зависимости приведенной величины показателя от его порядкового номера для неизвестного образца нефти №1 и образца нефти ООО «Лукойл-Калининградморнефть» Кравцовское месторождение.

Также установлено, что:

✓ неизвестный образец нефти №2 по своим характеристикам наибольшее совпадение имеет с образцом нефти ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез» (г. Кунгур; СИКН-1000), надежность идентификации нефти составила **89,5 %**.

✓ неизвестный образец нефти №3 по своим характеристикам схож с образцом нефти ОАО «Татнефть» (ХАЛ ЦКПиПН №2 НГДУ «Лениногорскнефть»; СИКН-200), надежность идентификации нефти составила **89,1 %**.

✓ неизвестный образец нефти №4 по своим характеристикам идентичен образцу нефти ОАО «Татнефть» (ПСП «Набережные Челны», СИКН-223), надежность идентификации нефти составила **94,7 %**.

Таким образом, нами изучена качественная (графическая) и количественная оценка полученной информации показателей качества нефти. Показано, что предложенный алгоритм идентификации нефти позволяет установить источник загрязнения окружающей природной среды нефтью без использования «эталонных» образцов.

**Результаты расчета коэффициента идентичности отдельных показателей и надежности идентификации
для неизвестного образца нефти №1.**

№ п/п	Показатель	Коэффициент идентичности отдельных показателей неизвестного образца нефти №1 с показателями ранее исследованных образцов нефти																		
		Номер исследованной нефти																		
		1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	98,1	95,5	97,3	100	94,7	97,3	99,1	95,5	97,3	97,3	99,1	91,5	97,3	94,7	95,5	95,5	99,1	99,1	99,1
2	Вязкость при 20 °С, мм ² /с	92,2	30,5	37,7	72,5	97,5	57,9	82,5	28,1	34,2	33,0	76,8	10,6	29,4	18,1	29,8	22,4	48,2	89,2	83,3
3	Содержание серы, мас. %	59,1	12,3	13,3	29,5	11,8	48,1	65,0	12,6	11,9	11,5	36,1	5,8	12,7	8,4	11,4	13,0	23,2	65,0	31,7
4	Содержание ХОС, ×10 ⁻⁴ мас. %	88,1	81,0	50,2	38,9	28,5	54,3	33,9	71,4	84,0	94,7	57,6	59,6	86,9	73,8	80,5	0,6	минус 14,1	26,6	минус 47,3
5	Содержание асфальтенов, мас. %	81,6	75,0	83,2	86,4	52,2	64,1	46,7	72,4	74,4	70,0	77,8	24,9	36,4	30,9	50,0	83,2	86,4	72,4	96,3
6	Степень алифатичности, С _{ал}	100	98,5	95,7	98,5	98,5	97,1	100	95,2	95,2	95,2	100	68,0	84,2	82,1	88,1	90,4	86,8	90,4	86,8
7	Степень разветвленности, С _р	97,9	95,0	99,3	98,0	98,7	86,2	97,2	87,6	91,4	87,1	92,5	76,3	86,5	78,3	84,1	98,0	94,3	98,0	97,2
8	Степень ароматичности, С _{ар}	94,1	93,3	85,7	93,3	100	93,3	85,7	80,0	84,2	88,9	94,1	69,6	80,0	72,7	80,0	85,7	85,7	76,9	85,7
9	Соотношение изопреноидов (пристан/фитан)	97,5	86,4	88,6	98,3	88,6	87,5	78,1	94,6	94,6	92,7	87,5	48,1	70,0	48,1	59,0	95,5	90,0	92,9	95,1
10	Выход фракций: НК-180 °С, мас. %	97,5	74,2	91,7	88,6	70,0	91,7	86,7	94,6	97,4	81,8	90,7	60,7	65,5	70,0	81,8	70,0	97,5	97,5	95,1
11	Выход фракций: НК-350 °С, мас. %	95,8	86,7	93,8	92,1	78,6	90,3	94,4	95,4	95,4	95,4	95,8	48,9	66,7	52,2	74,1	88,5	100	95,8	95,8
	Надежность идентификации, %	91,1	75,3	76,0	81,5	74,5	78,9	79,0	75,2	78,2	77,1	82,5	51,3	65,1	57,2	66,8	67,5	72,5	82,2	74,4

* Образец №5 в таблице отсутствует, т. к. он взят в качестве базового образца.

ВЫВОДЫ

1. Предложен алгоритм идентификации товарной сырой нефти без использования «эталонных» образцов, основанный на исследовании свойств нефти, отражающих генетические особенности, структурно-групповой состав и физико-химические показатели качества нефти. Этот алгоритм идентификации позволяет не только установить источник загрязнения окружающей среды нефтью, но и может быть использован для установления ее геохимического происхождения.

2. Предложен и реализован лабораторный метод обезвоживания водонефтяных эмульсий с высоким содержанием воды (более 5 мас.%), сочетающий обработку образца ультразвуком с частотой 35 кГц с последующей доосушкой классическими методами.

3. Установлены генетические особенности, структурно-групповой состав и определены физико-химические показатели качества (плотность; кинематическая вязкость; массовое содержание воды, серы, хлористых солей, хлорорганических соединений, асфальтенов, выход углеводородных фракций при разгонке сырой нефти) 20 (двадцати) образцов товарной нефти ведущих нефтяных компаний РФ.

4. Разработана методика рентгенофлуоресцентного метода определения хлорорганических соединений в нефти без предварительной трудоемкой пробоподготовки. Данный метод является высокочувствительным и селективным и позволяет контролировать ХОС в сырой нефти на уровне 10^{-5} мас.%.

5. Изучено распределение содержания ХОС во фракциях, получаемых в процессе разгонки сырой нефти. Показано, что основной вклад в содержание ХОС в образцах сырой нефти вносят легколетучие хлорорганические вещества с температурой кипения не выше 105 °С.

6. Разработаны и внедрены в практику два методических пособия для должностных лиц таможенных органов, проводящих экспертно-исследовательские работы в части идентификации нефти различных месторождений РФ в таможенных целях.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Охлопков, А.С.** Особенности существующих систем классификации нефти в России и мире / А.С. Охлопков, О.П. Зарубин, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – №8. – С.30-34.

2. **Охлопков, А.С.** Изучение влияния жидкой среды на интенсивность флуоресценции хлорсодержащих соединений в сырой нефти

рентгенофлуоресцентным методом / А.С. Охлопков, А.Д. Зорин, Е.А. Гущина, О.П. Зарубин // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – №2. – С.30-32.

3. Зарубин, О.П. Разделение устойчивых водонефтяных эмульсий с помощью ультразвука / О.П. Зарубин, **А.С. Охлопков**, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – №9. – С.20-23.

В других изданиях:

4. **Охлопков, А.С.** Определение хлорорганических соединений в нефти рентгенофлуоресцентным методом / А.С. Охлопков, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, И.Н. Гаязова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2005. – №3. – С.10-12.

5. **Охлопков, А.С.** Определение легколетучих хлорорганических соединений нефти методом капиллярной газожидкостной хроматографии / А.С. Охлопков, А.Д. Зорин, В.Ф. Занозина, И.Н. Гаязова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2005. – №4. – С.24-26.

6. **Охлопков, А.С.** Определение хлорорганических соединений в нефти рентгенофлуоресцентным методом / А.С. Охлопков, А.Д. Зорин // Сборник материалов VII Международной научно-практической конференции «ХИМИЯ – XXI ВЕК: новые технологии, новые продукты». – Кемерово. – 2003. – С.109-110.

7. **Охлопков, А.С.** Хлорорганические соединения в нефти / А.С. Охлопков, В.Ф. Занозина, А.Д. Зорин // Сборник тезисов докладов 10-ой Нижегородской сессии молодых ученых «Голубая Ока» г. Дзержинск. 2005. ИФАН г. Нижний Новгород.

8. **Охлопков, А.С.** Определение хлорорганических соединений в сырой нефти методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии / А.С. Охлопков, В.Ф. Занозина, А.Д. Зорин // Сборник тезисов докладов 8-ой конференции молодых ученых-химиков г. Н. Новгорода. Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского г. Нижний Новгород. 2005. С. 44-46.

9. **Охлопков А.С.** Проблемные вопросы идентификации тяжелых нефтяных топлив (топочного мазута), классифицируемого в товарной позиции ТН ВЭД ТС 2710 и сырой тяжелой нефти, классифицируемой в товарной позиции ТН ВЭД ТС 2709 // Сборник материалов научно-технического совета ЦЭКТУ. – Нижний Новгород: ФТС России, Центральное экспертно-криминалистическое таможенное управление. – 2011. – С.58-75.

10. Методическое пособие «Исследование битуминозной нефти в таможенных целях», разработчики: Пастухов М.О., **Охлопков А.С.**, Зарубин О.П., М.: ФТС, 2011 г., ЦЭКТУ, 2010 г.

11. Методическое пособие «Идентификационное исследование нефти и нефтепродуктов в таможенных целях», разработчики: Пастухов М.О., **Охлопков А.С.**, Зарубин О.П., М.: ЦЭКТУ, 2013 г.

Подписано в печать 18.09.2015. Формат 60×84 1/64.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл. печ. л.1. Заказ №195. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО “Центр оперативной печати”

603000, г. Нижний Новгород, ул. Новая, 36