

УДК 543.42

## Анализ тяжелых фракций нефти методом эмиссионной спектроскопии

Н.Г. Внукова<sup>а,б,в</sup>, В.А. Лопатин<sup>б</sup>,  
А.Л. Колоненко<sup>б,в</sup>, Г.Н. Чурилов<sup>а,б,в\*</sup>

<sup>а</sup> Сибирский федеральный университет,

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>б</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50/38

<sup>в</sup> Центр междисциплинарных исследований  
Красноярского государственного педагогического  
университета им. В.П. Астафьева  
Россия 660060, Красноярск, Ады Лебедевой, 89<sup>1</sup>

Received 6.09.2010, received in revised form 13.09.2010, accepted 20.09.2010

*В работе представлены результаты атомно-эмиссионного полуколичественного анализа тяжелых нефтяных фракций (Ванкорское нефтегазовое месторождение). Установлено содержание ванадия ( $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  %), никеля ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  %) и бора ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  %).*

*Ключевые слова: эмиссионная спектроскопия, нефть.*

### Введение

Нефть в основной своей массе нетоксична. Однако, существуют месторождения, сырье которых потенциально токсично по своему составу, например природные битумы с высокими содержаниями металлов. Известно, что в нефти выявлено не менее 60 различных элементов (ванадий, никель, кобальт, сера, бор и др). Ванадий и никель концентрируются в смолисто-асфальтовых тяжелых нефтяных фракциях, практически не переходя в растворимые соединения даже за геологические периоды времени. При добыче или переработке, в условиях высокотемпературных воздействий, эти элементы концентрируются

в тяжелых остаточных фракциях, формируя опасный для утилизации товарный продукт – ванадиево-никелевые мазуты, иногда с высокими концентрациями этих элементов [1].

Сжигание мазутов переводит серу, ванадий, никель и другие токсичные вещества в воздушно-пылевые смеси. При попадании в окружающую среду ванадий и никель активно ассимилируют с растительностью, переходят в грунтовые воды, приводят к неизбежной хронической интоксикации населения [2]. Устранить последствия подобного загрязнения среды обитания очень сложно.

Создание токсико-экологического паспорта, содержащего информацию о хими-

\* Corresponding author E-mail address: churilov@iph.krasn.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

ческом составе тяжелых нефтяных фракций различных месторождений, позволит осуществить экологический контроль за всем циклом освоения природного сырья без нанесения ущерба окружающей среде не только в зонах его разведки и добычи, но и на удалении от них при транспортировке, переработке и утилизации [3].

Таким образом, насущной необходимостью является разработка методик анализа тяжелых нефтяных фракций в ускоренном режиме. Наиболее часто для этих целей на сегодняшний день применяют метод рентгенофлуоресцентного анализа. Анализ, без учета времени на подготовку пробы, занимает 2-4 минуты, но данный метод имеет меньшую чувствительность по сравнению с атомно-эмиссионным.

### Экспериментальная часть

Атомно-эмиссионный полуколичественный анализ тяжелых нефтяных фракций был выполнен на установке, описанной нами ранее [4, 5]. Установка позволяет определять элементный состав вещества в твердом виде как в порошке, так и монолите. Установка для атомно-эмиссионного анализа состоит из генератора ТВЧ, блока согласования, плазмотрона, устройства подачи пробы или держателя образца и спектрографа PGS-2 (с разрешением  $7,4 \text{ \AA}/\text{мм}$  в диапазоне от 200 до 800 нм) с устройством электронной регистрации спектра. Регистрация спектра осуществлялась при помощи фотоэлектронной кассеты ФЭК-9, разработанной ООО «Многоканальные оптические регистрационные системы».

Разряд осуществляется между двумя медными водоохлаждаемыми электродами в открытом пространстве. Центральный электрод выполнен в виде стержня с осевым отверстием диаметром 1,5 мм, через которое

подается плазмообразующий газ (аргон). Второй электрод-индуктор выполнен из медной водоохлаждаемой трубки.

Установка обладает следующими основными техническими характеристиками: предел обнаружения различных химических элементов составляет  $10^{-4}$ - $10^{-8}$  %, расход плазмообразующего газа 6 л/мин, время анализа от 10 до 30 с.

Для анализа тяжелых фракций нефти было использовано несколько методик подготовки проб.

Методика 1 подготовки анализируемого образца заключалась в переводе нефти в твердое состояние путем индукционного нагрева в атмосфере инертного газа (аргон ГОСТ 10157-79). Слой нефти толщиной 1 мм наносили на подложку и высушивали в течение 80 мин. Твердый остаток, полученный таким способом, составлял 2 % от веса жидкой нефти. Это вещество измельчалось путем механического перетирания в агатовой ступке. Вес готового образца составлял 47 мг.

В процессе анализа полученный образец подавали в разрядный промежуток через устройство подачи порошковых проб [6].

Методика 2: нефть наносили на подложку и высушивали по способу, описанному выше. Вес образца без учета веса подложки составлял 19 мг. Толщина пленки была оценена при помощи оптического микроскопа по срезу и составляла 0,5 мм.

Методика 3: нефть без предварительной подготовки наносили на подложку.

Для анализа образцов, подготовленных по методике 2 и 3, был использован способ анализа монолитов [7].

Элементный состав подложки был выполнен методом рентгено-флуоресцентного анализа (спектрограф Bruker PioneerS4), который позволил зарегистрировать вольфрам в количестве 95,2 %, германий – 0,53 %.

### Результаты и их обсуждение

Нарис. 1-3 показаны атомно-эмиссионные спектры образцов, подготовленных по методикам 1, 2 и 3. Все анализы выполняли при одинаковых условиях: время анализа 10 с, скорость подачи плазмообразующего газа 6 л/мин, анализируемый спектральный диапазон 220-380 нм. Коэффициент вариации изменялся для образцов, подготовленных по методике 1, 2 и 3, и составлял 1,4, 1,6 и 2,4 % соответственно.

Спектр, представленный на рис. 1 получен при помощи устройства для подачи порошковых проб непосредственно в центр струи разряда через отверстие в центральном электроде. В спектре присутствуют атомарные линии меди (материал центрального электрода) в диапазоне длин волн 210-231 нм и наиболее интенсивные линии на длинах волн 324,7 и 327,3 нм. Также в спектре зарегистрированы молекулярные полосы, принадлежащие  $N_2$ , в диапазонах длин волн 337,1- 357,7 и 357,7-380,5

нм. Азот поступает в разряд из окружающей разряд атмосферы, т.е. воздуха.

При использовании устройства для анализа монолитных проб в спектрах, изображенных на рис. 2 и 3, практически отсутствуют линии меди, что обусловлено иной конструкцией разряда. Линии спектра при анализе образца, подготовленного по методике 2, имеют меньшую интенсивность, что связано с меньшим количеством анализируемого вещества (рис. 2). А в случае анализа жидкой нефти (рис. 3) спектр насыщен атомарными линиями материала подложки (вольфрам и германий) и линиями углерода, входящего в состав легкой фракции нефти. Таким образом, в случае анализа нефти без предварительной подготовки мы не смогли зарегистрировать элементы, входящие в состав тяжелых нефтяных фракций.

В образцах, полученных по методике 1, были зарегистрированы никель, а также бор (рис. 4) и ванадий (рис. 5). Методом полуко-

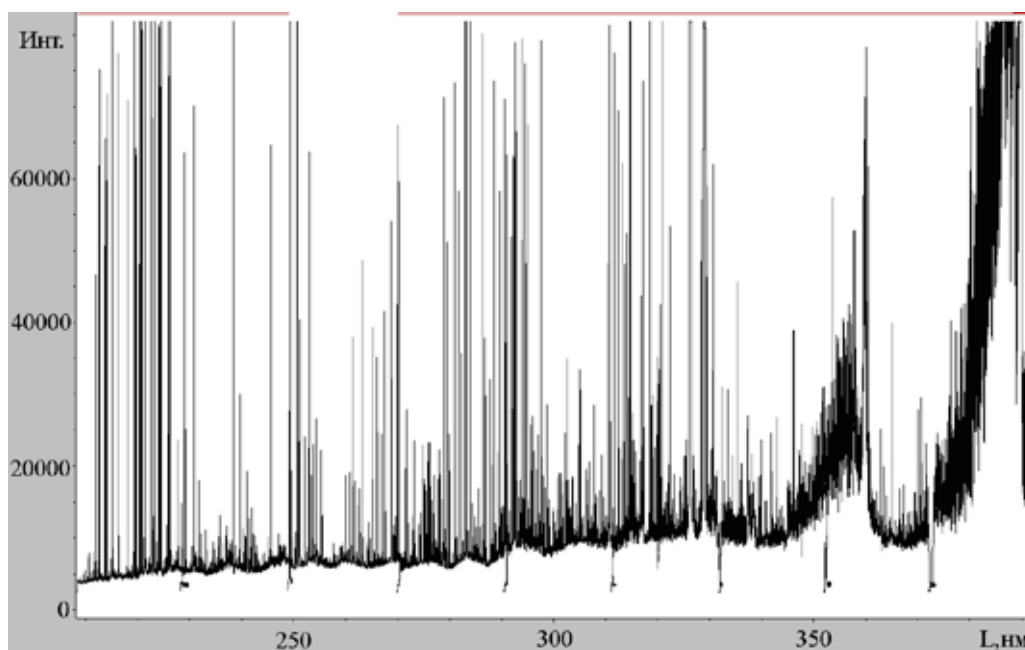


Рис. 1. Атомно-эмиссионный спектр образца, подготовленного по методике 1, в диапазоне длин волн 220-380 нм

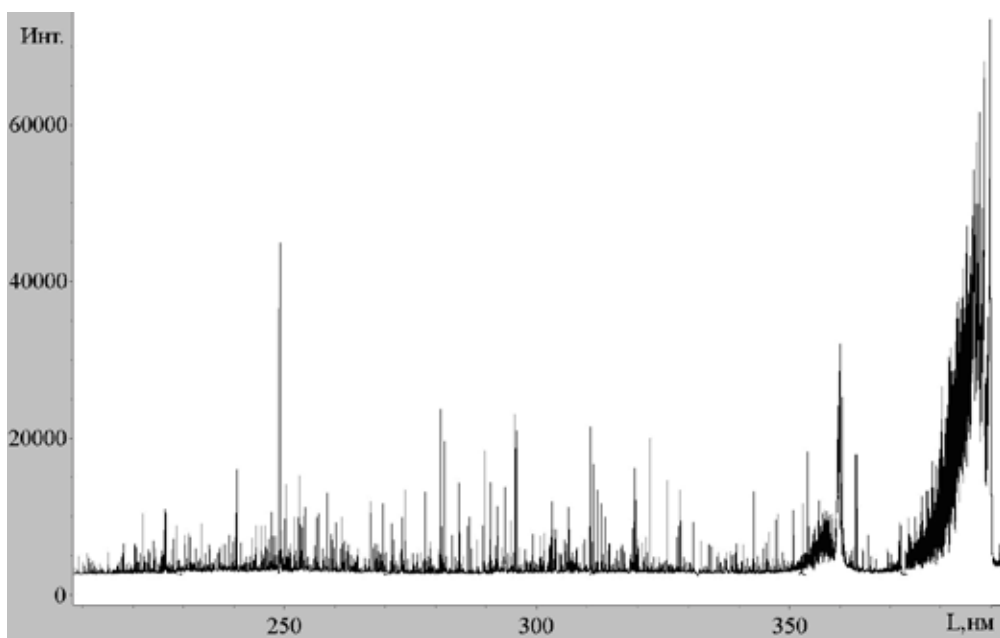


Рис. 2. Атомно-эмиссионный спектр образца, подготовленного по методике 2, в диапазоне длин волн 220-380 нм

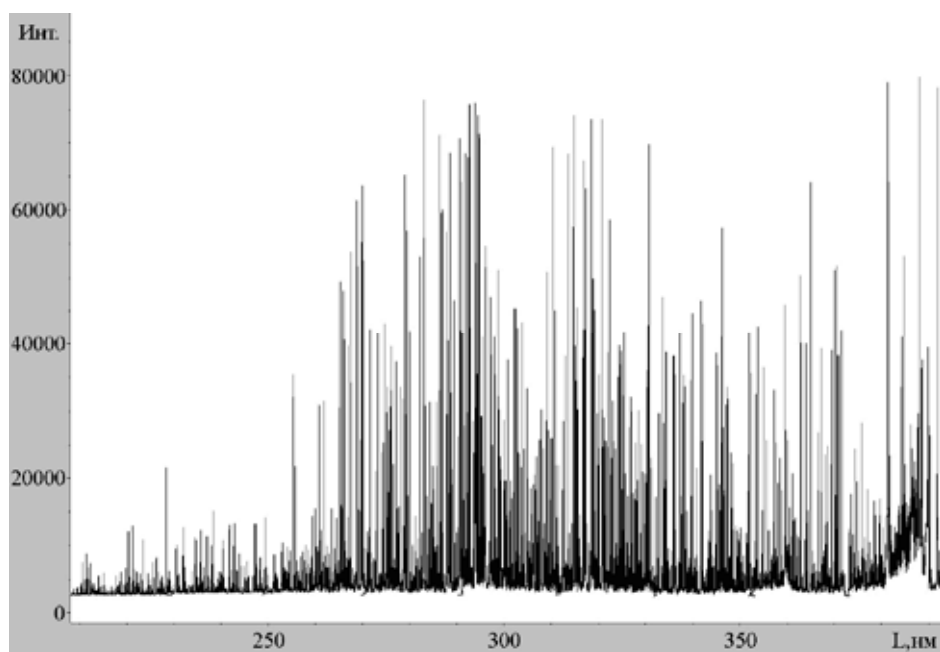


Рис. 3. Атомно-эмиссионный спектр образца, подготовленного по методике 3, в диапазоне длин волн 220-380 нм

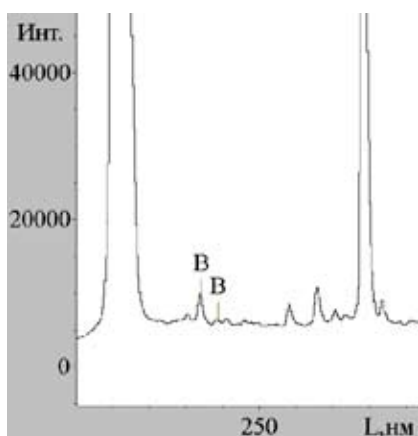


Рис. 4. Атомно-эмиссионный спектр образца, подготовленного по методике 1, в диапазоне длин волн 248-252 нм

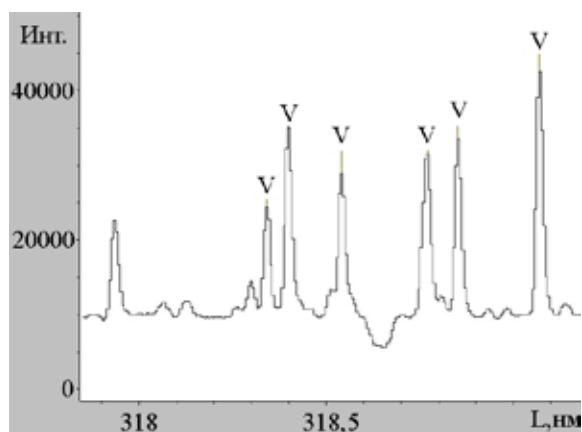


Рис. 5. Атомно-эмиссионный спектр образца, подготовленного по методике 1, в диапазоне длин волн 318 – 319 нм

личественного анализа [8] в жидкой нефти было установлено содержание бора ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  %), ванадия ( $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  %) и никеля ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  %).

### Заключение

Таким образом, оптимальной методикой подготовки образца тяжелой нефтяной фрак-

ции для атомно-эмиссионного анализа является методика перевода нефти в порошок вид. Такая предварительная подготовка увеличивает временные затраты, однако позволяет зарегистрировать примесные химические элементы. Установлено содержание бора ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  %), ванадия ( $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  %) и никеля ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  %).

*Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта №118 «Гетерогенные компоненты тяжелых нефтяных фракций (ТНФ): разработка новых физико-химических подходов к исследованию свойств и роли в процессах переработки».*

### Список литературы

1. Справочник по геохимии нефти и газа / Под ред. С.Г. Неручева. М.: Недра, 1998. 457 с.
2. Гигиенические нормативы содержания вредных веществ в питьевой воде. СанПиН 2.1.4.559-96 // Токсикологический вестник, 1997, 2, с. 37-43.
3. Якуцени С.П. Экологические проблемы при освоении и разработке нефтяных месторождений // Геология нефти и газа, 2000, 1, с. 22-26.
4. Внукова Н.Г., Лопатин В.А., Чурилов Г.Н. Анализ геологических проб методом эмиссионной спектроскопии с использованием установки ИССП-1// Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2009, 2, с. 174-177.
5. Чурилов Г.Н. Источник света для спектрального анализа // Патент RU 2326353 С1, 10.06.2008. МПК G01J3/10.
6. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Лопатин В.А. Устройство для подачи порошковых проб в спектральном анализе // Патент RU 2229700 С2, 27.05.2004. МКИ G01N21/67

7. Внукова Н.Г., Колоненко А.Л., Глущенко Г.А., Буркова А.П., Чурилов Г.Н. Экспресс-анализ вещества в монокристаллическом состоянии методом атомно-эмиссионной спектроскопии // ПЖТФ, 2010, т. 36, 20, с.10-15.

8. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. М.: Недра, 1965. 345 с.

## **Analysis of Heavy Crude Fractions by Method of Emission Spectroscopy**

**Natalia G. Vnukova<sup>a,b,c</sup>, Vladislav A. Lopatin<sup>b</sup>,  
Andrey L. Kolonenko<sup>b,c</sup> and Grigory N. Churilov<sup>a,b,c</sup>**

*<sup>a</sup> Siberian Federal University,*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

*<sup>b</sup> L.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS,*

*50/38 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia,*

*<sup>c</sup> Interdisciplinary investigations center*

*of V.P. Astafiev Krasnoyarsk State Pedagogical University,*

*89 A. Lebedeva st., Krasnoyarsk, 660049 Russia*

---

*The atom emission semi quantitative analysis results of heavy crude fractions were presented (oil and gas deposit of Vankorsk). The contain of vanadium ( $10^{-4} - 10^{-5}$  %), nickel ( $10^{-5} - 10^{-6}$  %) and boron ( $10^{-5} - 10^{-6}$  %),*

*Keywords: emission spectroscopy, crude.*

---