

Введение Ванадиеносные и никелиносные нефти как с экологической, так и с технико-экономической точки зрения давно привлекают внимание исследователей [1]. Этот интерес обусловлен, главным образом, возрастающим потреблением человечества тяжелых нефтей, которые в настоящее время составляют около 20 % всех добываемых нефтей. В этих нефтях концентрируется преобладающая часть таких металлов, как ванадий, никель, кобальт, хром и т.д. Одним из путей рационального использования нефти является ее переработка по варианту, учитывающему потенциальную возможность извлечения из этого сырья ценных компонентов, в частности, ванадия и никеля. Содержание ванадия в природных битумах Татарстана находится в пределах 0,01-0,1 % мас., что сопоставимо с его концентрацией в промышленно разрабатываемых рудах. С другой стороны, присутствие в нефтях соединений ванадия является нежелательным, поскольку они вызывают коррозию оборудования, ухудшают параметры вторичных процессов, качество и эксплуатационные свойства готовой продукции. Кроме того, при переработке такого сырья токсичные соединения ванадия, попадая в атмосферу, обостряют экологическую обстановку. Следовательно, извлечение ванадийсодержащих соединений из природных битумов является одной из важных проблем нефтехимии. Ванадий встречается в нефти в основном в виде ванадилпорфиринов (рис. 1). Порфирины представляют собой соединения, в которых четыре пиррольных кольца соединены метиновыми мостиками в единую циклическую сопряженную систему, в основе которой лежит 16-членный макроцикл, включающий 4 атома азота. Родоначальник и простейший представитель порфиринов - порфин. В качестве заместителя могут выступать радикалы предельных и непредельных углеводородов, кислот, сложных эфиров, альдегидов, ароматических соединений и т.д. Эти порфирины называются свободными порфириновыми основаниями и в природе встречаются довольно редко. Обычно порфирины находятся в виде металлокомплексов, Рис. 1 - Структура ванадилпорфирина образующихся при замещении иминовых водородов металлом [2]. Основной особенностью металлопорфиринов, в частности ванадилпорфиринов, нефтей является, во-первых, то, что ванадий, входящий в состав ванадилпорфиринов, является ядом для катализаторов в нефтепереработке [3], во-вторых, содержание ванадия сравнимо, а иногда и превышает его содержание в промышленно разрабатываемых рудах, поэтому извлечение ванадия из нефти может стать рентабельным [4, 5], в-третьих, металлопорфирины считаются биомаркерами нефти, т.е. аналогами углеводородов, сохранившими особенности строения исходных биоорганических молекул [6]. Исходя из вышесказанного проблема разработки быстрых и точных методов определения ванадия и никеля в сырой нефти и продуктах её переработки весьма актуальна для нефтяной промышленности. Ванадий и никель оказывают большое влияние на формирование агрегативной структуры

нефтей. Определение микроэлементного состава нефтей, в т.ч. содержания ванадия и никеля, представляет интерес для совершенствования технологий нефтеперерабатывающей промышленности в связи с вредным воздействием металлов на процессы нефтепереработки, а также эксплуатационные свойства продуктов нефтепереработки. Для качественной и количественного определения порфиринов и металлокомплексов обычно используют спектральные методы. В этом аспекте наиболее информативной является электронная (адсорбционная) спектроскопия в видимой (в диапазоне 400-600 мкм) и ближней УФ-области [7]. Метод довольно надежно позволяет разобраться в многообразии порфириновых структур и охарактеризовать группы, и даже отдельные соединения. Для определения содержания металлов в нефти и нефтепродуктах, в частности ванадия и никеля, широко используется фотометрический метод [8, 9], который характеризуется достаточно высокой чувствительностью и селективностью, но, вместе с тем, требует глубокой минерализации или сжигания пробы, длителен, трудоемок. Применяются методы атомно-абсорбционной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, гамма-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентного анализа, атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой и др. [10]. Большинство из них характеризуется высокой стоимостью оборудования и его эксплуатации. С целью упрощения способа анализа, сокращения времени проведения анализа и уменьшения стоимости авторами [11] разработан редокс-потенциометрический метод определения ванадия в нефти и продуктах ее переработки. Потенциометрия имеет такие преимущества как высокая точность, чувствительность, обладает рядом достоинств, связанных с весьма простым аппаратным оформлением независимо от разнообразия конкретных условий аналитических определений, поэтому измерения могут проводиться как в стационарных условиях, так и в полевых, причем они удобны для непрерывного и дистанционного контроля за содержанием определяемого вещества с помощью автоматического оборудования, например, на установках для мониторинга окружающей среды. В качестве арбитражного метода авторы [11] применяли атомно-абсорбционную спектроскопию. Содержание ванадия и других металлов в нефтях изменяется в широких пределах. По этой причине необходимо изучение нефтей конкретных месторождений, различных скважин и продуктивных горизонтов. Эта специфика вызывает необходимость исследования сотен образцов, в связи с чем возникает проблема использования высокоэкспрессных и чувствительных методов анализа микроэлементов.

Экспериментальная часть Для оценки наличия тяжелых металлов (ванадия и никеля) нами предлагается рентгенофлуоресцентный метод анализа (далее - РФА) содержания металлов в нефтях. РФА является более универсальным, чем другие методы, но менее информативным с химической точки зрения, поскольку

не дает сведений о степени окисления, структуре и др. Однако в нашу задачу на данном этапе не входило определение форм нахождения всех микроэлементов. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы: 1. Спектрометром рентгенофлуоресцентный S2 PICOFOX (далее - спектрометр), диапазон определяемых элементов от Al до U; энергетическое разрешение (приведенное к K-alpha линии Mn (5,9 КэВ) 155 эВ при скорости счета 1000 имп/с; предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала 0,5 %. 2. Весы лабораторные электронные Adventurer Pro модификации AV264 (далее - весы), класс точности I по ГОСТ 24104-2001; НПВ 260 г; НМПВ 0,01 г; дискретность отчета (d) 0,0001 г. 3. Колбы исполнения 2, вместимостью 50 см³, 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74. 4. Встряхиватель IKA MS 3 digital. 5. Пипетка-дозатор автоматический регулируемого объема объемом 100 мкл, 500 мкл и 10 мкл. 6. Микропробирка типа Эппендорф объемом 2 мл. 7. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87 или спирт этиловый технический по ГОСТ 17299-78. 8. Бензол по ГОСТ 5955-75. 9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72. 10. Кобальт (II) азотнокислый 6-водный (ч.д.а.) по ГОСТ 4528-78. 11. Кварцевые подложки. В результате выполненных экспериментальных работ предлагается технология получения данных о массовой концентрации тяжелых металлов ванадия и никеля в нефтях методом РФА, включающая в себя следующие последовательные операции: 1. Отбор проб нефти ГОСТ 2517-85; 2. Во избежание искажений результатов анализа за счет испарения бензиновых фракций пробы нефтей с момента отбора на месторождении и до исследования должны храниться в герметично закрытых стеклянных емкостях; 3. Подготавливают спектрометр в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Включают спектрометр в сеть и прогревают не менее 60 мин. 4. Кварцевые подложки промывают и высушивают в соответствии с инструкцией по эксплуатации на спектрометр. 5. Приготовление раствора кобальта (II) азотнокислого 6-водного концентрации 0,2 г/л. 5.1. 0,01 г кобальта (II) азотнокислого 6-водного, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в дистиллированной воде и мерной колбе вместимостью 50 см³ и доводят объём до метки. 6. Подготовка пробы нефти для анализа 6.1. Взвешивают на весах пустую микропробирку типа Эппендорф (далее - микропробирка) с погрешностью не более 0,0002 г. Записывают значение массы (m₀) в граммах. 6.2. Заливают в эту микропробирку с помощью пипетки-дозатора автоматического (далее - пипетка) 0,5 мл спирта и 0,5 мл бензола. Снова взвешивают на весах микропробирку с погрешностью не более 0,0002 г. Записывают значение массы (m₁) в граммах. 6.3. Заливают в эту микропробирку с помощью пипетки 0,5 мл пробы анализируемой нефти. Примечание - Перед взятием пробы нефти емкость с анализируемой нефтью встряхивают в течение 20-30 секунд. Снова взвешивают на весах микропробирку с погрешностью не более 0,0002 г. Записывают значение массы (m₂) в граммах. 6.4. Заливают в эту

микропробирку с помощью пипетки 0,1 мл раствора кобальта (II) азотнокислого 6-водного, приготовленного по п.5. Снова взвешивают на весах микропробирку с погрешностью не более 0,0002 г. Записывают значение массы (m_3) в граммах.

6.5. Массу анализируемого раствора в пробирке (, г) находят по формуле 6.4

Массу нефти в анализируемом растворе в пробирке (, г) находят по формуле 6.5

Массу кобальта ($m(\text{Co(II)})$, мкг) в анализируемом растворе находят по формуле

где - массовая концентрация раствора кобальта (II) азотнокислого 6-водного, г/л;
- атомная масса кобальта (II), г/моль (58,9332 г/моль); - объем раствора кобальта (II) азотнокислого 6-водного, добавленного в микропробирку, л (0,0001 л); - молярная масса кобальта (II) азотнокислого 6-водного, г/моль (291,034 г/л);

6.6 Микропробирку с анализируемым раствором ставят на встряхиватель и перемешивают в течение 100 секунд в режиме 1000-1500 об/мин.

6.7 После перемешивания при помощи пипетки отбирают 0,001 мл анализируемого раствора и наносят на кварцевую подложку в соответствии с инструкцией по эксплуатации на спектрометр. Примечание - Перед нанесением пробы на кварцевую подложку наконечник пипетки-дозатора автоматического промывают анализируемым раствором три раза. Анализируемый раствор наносят на пять кварцевых подложек. Перед каждым отбором проб для нанесения на кварцевую подложку микропробирку с анализируемым раствором интенсивно встряхивают в течение 10-15 секунд.

6.8 Кварцевые подложки с анализируемым раствором высушивают при комнатной температуре. Выполнение измерений и обработка их результатов

Кварцевые подложки после высушивания устанавливают в устройство для подачи проб спектрометра. В программе Spectra устанавливают режим измерений, приведенный в таблице 1, и проводят измерения в автоматическом режиме в соответствии с инструкцией по эксплуатации на спектрометр.

Таблица 1 - Режим измерений

Наименование показателя	Значение
Продолжительность анализа, с	500
Метод	Безэталонный (Standartless)

После проведения измерений в автоматическом режиме и получения спектра на спектре выделяют все присутствующие элементы. Выбирают режим измерений «Solids». В графе «Элемент сравнения» выбирают элемент кобальт (II) (Co). В графе «Единица измерения» выбирают размерность «мг/кг (mg/kg)». В графе «Масса анализируемого раствора» записывают значение массы, полученного по п. 6.5 () в миллиграммах (мг (mg)). В графе «Масса кобальта (II) в анализируемом растворе» записывают значение массы кобальта(II) , полученного по п. 6.5 ($m(\text{Co(II)})$, мкг). Нажимают кнопку «Рассчитать концентрации выделенных элементов». Из протокола, выдаваемого программой «Spectra» записывают значения массовой концентрации ванадия (, мг/кг) и никеля (, мг/кг). Массовую концентрацию ванадия ($C_{\text{нефть(V)}}$, мг/кг) и никеля ($C_{\text{нефть(Ni)}}$, мг/кг) в анализируемой нефти рассчитывают по формулам

Проводят обработку результатов пяти измерений в соответствии с ГОСТ Р 8.736 [11]. По данной методике были проанализированы пять образцов нефти. Эти же образцы были

проанализированы в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, г. Казань методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Сопоставление результатов анализа двумя методами приведено в таблице 2. Как видно из таблицы 2, результаты анализа массовой концентрации ванадия и никеля в нефти методом РФА и методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) достаточно близки, что дает повод сделать вывод о том, что

разработанная методика анализа может быть использована при анализе нефти на содержание тяжелых металлов в Таблица 2 - Сопоставление результатов

анализа массовой концентрации ванадия и никеля в нефтях методом РФА и методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) Назва-ние образца нефти

Массовая концентрация ванадия, г/100г Массовая концентрация никеля, г/100г

РФА ААС РФА ААС 102 0,0104±0,0015 0,0148 0,0056±0,0008 0,0029 104

0,0164±0,0038 0,0204 0,00322±0,00073 0,00155 207 0,012±0,0028 0,013

0,0037±0,0010 0,00141 704 0,0073±0,0016 0,0126 0,00206±0,00047 0,00133 8630н

0,065±0,013 0,062 0,0069±0,0025 0,0057 нефти в лаборатории РФА ФГБОУ ВПО

«КНИТУ», а так же при разработке методики (метода) количественного

химического анализа с последующей ее аттестацией Заключение Оценена возможность использования спектрометра S2 PICOFOX для анализа нефти.

Процедура приготовления анализируемых растворов проста и не требует использования реактивов, которые могут вносить дополнительные погрешности

в подготовку проб. Метод является более экспрессным по сравнению со

стандартизованными методами, например, ГОСТ 10364 [8]. Использование

предлагаемой технологии в практике изучения металлоносности нефти не

только способствует получению однозначных результатов о содержании

ванадия и никеля в добываемых нефтях, но также позволяет установлению

сырьевых источников для промышленного извлечения и других ценных

металлов.