

**ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**
о диссертации Романовой Юлии Николаевны

**«Разрушение водонефтяных эмульсий за счет комбинированного волнового
воздействия с применением наноразмерных добавок»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 1.4.10 – Коллоидная химия.

Кандидатская диссертация Ю.Н. Романовой посвящена разработке способов разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий различного состава путем использования магнитного и ультразвукового воздействия на эмульсионные системы с одновременным введением наноразмерных твердых частиц. В качестве объектов исследования использованы реальные промысловые водонефтяные эмульсии Ново-Елховского нефтяного месторождения, образовавшихся в процессе нефтедобычи. Особое внимание уделяется влиянию параметров волнового воздействия (мощность, время обработки эмульсий) на эффективность расслаивания водонефтяных эмульсий. Диссертационная работа Ю.Н. Романовой направлена на приобретение новых знаний в области разработки новых способов разрушения эмульсионных систем при обезвоживании нефти.

Актуальность работы. Освоение нефтяных месторождений, как правило, сталкивается с проблемами обводнения пластов и использования большого количества реагентов для увеличения нефтеотдачи, приводящего к образованию аномально стойких водонефтяных эмульсий. В связи с этим разработка новых способов разрушения устойчивых эмульсий, образующихся при добыче и промысловой подготовке нефти является крайне важной и актуальной задачей. В нефтяной промышленности для предотвращения образования устойчивых эмульсий обычно используют деэмульгаторы. Однако применение большого количества различных дорогостоящих реагентов ведет к увеличению себестоимости добываемой продукции и сложностям при переработке нефти. Для выбора эффективного способа разрушения водонефтяных эмульсий необходимо иметь информацию об их свойствах и факторах их устойчивости. В настоящее время актуальным остается не только поиск и разработка новых высокоеффективных деэмульгаторов, но и создание альтернативных им способов разрушения эмульсий, в том числе на основе использования физических полей.

Цель рассматриваемой диссертационной работы состояла в разработке способов эффективного разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий различного состава путем использования магнитного и ультразвукового воздействия, а также применения наноразмерных твердых частиц.

Научная новизна. В работе разработан подход к оценке эффективности применения волновых воздействий (магнитное и ультразвуковое) и различных добавок (органические жидкости с наночастицами и без наночастиц), а также их комбинации для разрушения устойчивых промысловых водонефтяных эмульсий, отличающихся компонентным составом, содержанием воды, наличием механических примесей, сульфида железа и высокомолекулярных деэмульгаторов, с целью их разрушения – расслоения на водную и нефтяную фазы.

Установлены закономерности влияния параметров волнового воздействия и закономерности влияния органических жидкостей и наночастиц на полноту выделения водной и нефтяной фаз. Показано, что эффективность расслаивания промысловых обратных водонефтяных эмульсий достигает 99,4% при магнитной обработке в проточном режиме. Впервые показана возможность разрушения промысловых структурированных (гелеподобных) водонефтяных эмульсий путем применения волнового воздействия. Для эффективного расслаивания таких эмульсий предложен способ, заключающийся во введении в эмульсионную систему супензии наночастиц AlN в ацетоне или супензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле совместно с ультразвуковой обработкой.

Работа обладает **практической значимостью**, в ней разработаны способы разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий различного состава при использовании волнового воздействия (магнитного и ультразвукового) и введении наноразмерных твердых частиц в виде дисперсии. Предложен состав дисперсий и выбраны параметры волнового воздействия для эффективного расслаивания на две жидкие фазы промысловых водонефтяных эмульсий.

Разработана конструкция установки волнового воздействия для реализации предложенных способов разрушения эмульсий, состоящая из трех взаимозаменяемых блоков и позволяющая в зависимости от характеристик эмульсий выбирать необходимую комбинацию этих блоков. Созданная пилотная установка волнового воздействия успешно прошла тестирование в ООО «Центр изучения и исследования нефти».

Диссертационная работа изложена на 156 страницах, содержит 23 таблицы, 66 рисунков, 178 литературных ссылок и 1 приложение. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка литературы и приложения.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен литературный обзор, содержащий представление о свойствах, условиях образования, устойчивости и стабилизаторах водонефтяных эмульсий. Описано влияние волнового воздействия на нефтяные дисперсные системы. Приводятся сведения о способах разрушения водонефтяных эмульсий, при этом особое внимание уделено способам с использованием магнитного и ультразвукового воздействия.

Во второй главе приводится описание объектов исследования (семь промысловых водонефтяных эмульсий Ново-Елховского месторождения) и реагентов, использованных для деэмульгирования. Описаны методы исследования водонефтяных эмульсий. Приведено описание используемых лабораторных установок волнового воздействия (магнитного, электромагнитного и ультразвукового) и процедуры проведения экспериментов с использованием этих установок.

Третья глава посвящена результатам экспериментальных исследований и их обсуждению. Показано, что образцы промысловых водонефтяных эмульсий являются эмульсиями обратного типа со средним диаметром капель 30-50 мкм, три из которых проявляют гелеобразное поведение, согласно полученным вязкоупругим характеристикам. Установлены основные реологические свойства исследуемых водонефтяных эмульсий обратного типа (вязкость, модули упругости, предел текучести).

В диссертационной работе описывается разрушение водонефтяных эмульсий при применении магнитного воздействия (постоянное магнитное поле, электромагнитное поле с источником постоянного и переменного тока). Показано влияние параметров магнитной

обработки (индукция и время воздействия) и температуры на эффективность разрушения – расслаивания водонефтяных эмульсий. Установлено, что в результате магнитной обработки образцов эмульсий обратного типа с индукцией 0,3-0,6 Тл, временем воздействия 10 мин и температурой 20-60 °С эффективность расслаивания составила до 99,4%. Показано, что эффективность расслаивания при обработке постоянными и переменными электромагнитными полями аналогична эффективности расслаивания при обработке постоянным магнитным полем. Установлено, что магнитная обработка в проточном режиме способствует увеличению среднего диаметра капель и снижению агрегативной устойчивости исследуемых образцов. Описано разрушение водонефтяных эмульсий за счет ультразвукового воздействия. Изучено влияние параметров ультразвуковой обработки (мощности, времени воздействия) на эффективность разрушения водонефтяных эмульсий обратного типа и гельсодержащих.

В случае эмульсий, не содержащих высокомолекулярного деэмульгатора, ультразвуковая обработка оказалась малоэффективной, а при увеличении мощности до 1,5 кВт и времени обработки до 5 мин ультразвуковая обработка приводит к дополнительному эмульгированию и увеличению агрегативной устойчивости. Для эмульсий, содержащих высокомолекулярный деэмульгатор, эффективность расслаивания при ультразвуковой обработке с мощностью 1 кВт в течение 1-3 мин составила 63-73%, в зависимости от содержания высокомолекулярного ПАВ.

Остальные разделы посвящены разрушению водонефтяных эмульсий, содержащих высокомолекулярный деэмульгатор, с использованием комбинированного волнового воздействия, органических жидкостей и введением наночастиц совместно с ультразвуковой обработкой. Установлено, что комбинация ультразвуковых колебаний с постоянным магнитным полем или электромагнитным полем приводит к увеличению эффективности расслаивания эмульсий по сравнению с использованием одного вида воздействия. Использование при ультразвуковой обработке ацетона и ацетонитрила приводит к увеличению эффективности расслаивания до 80-88%. Показано, что в случае добавления к эмульсии суспензии наночастиц AlN в ацетоне (≤ 8 об.%) или суспензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле (≤ 10 об.%) с последующей обработкой смеси ультразвуком с частотой излучения 22±10% кГц и мощностью 1 кВт эффективность расслаивания составила до 99,8%.

В четвертой главе приводится разработанная конструкция установки волнового воздействия для обработки промысловых водонефтяных эмульсий для реализации предложенных способов деэмульгирования в промышленном масштабе.

В заключении представлены выводы по диссертационной работе.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на 7 научных конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам работы опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в международные базы данных, получено 2 патента РФ.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается необходимым объемом проведенных экспериментальных исследований и их воспроизводимостью, использованием совокупности современных методов анализа.

Вместе с тем, по диссертации можно высказать следующие **замечания**.

1. В работе изучены семь эмульсионных систем, которые автор разбил на две серии. Первая серия названа эмульсиями обратного типа, а вторая – гельсодержащими

эмulsionями. По моему мнению названия крайне неудачные. Во-первых, все семь эмульсий являются обратными эмульсиями типа вода-в-нефти. Во-вторых, совсем неясно, что представляет собой компонент эмульсий второй серии под названием «гель». По-видимому, гелеподобные свойства эмульсии связаны с присутствием высокомолекулярных неионных ПАВ, введенных в систему в качестве деэмульгатора.

2. Есть замечания к представленному составу промысловых водонефтяных эмульсий (Таблица 2.1 диссертации и Таблица 1 автореферата). По-видимому, он неполный, поскольку сумма компонентов, приведенных в таблице, на дает 100 масс.%.

3. В Методической части диссертации (Глава 2) не описаны методы и не приведены методики, используемые в экспериментальной части для определения дисперсности эмульсий, для определения типа эмульсий. Не описан метод сканирующей электронной микроскопии, используемый для изучения промежуточного слоя между водной и нефтяной фазами; не описана методика получения спектров характеристического рентгеновского излучения элементов. При описании условий измерения реологических параметров не указаны параметры измерительной ячейки используемых реометров, не указаны диапазоны используемых скоростей сдвига, диапазоны угловых частот, не указаны температуры, при которых проводился эксперимент.

4. Полученные экспериментальные результаты измерения реологических свойств водонефтяных эмульсий, и их интерпретация, связанная с расчетом предела текучести, вызывают ряд вопросов. Кривые течения получены в диапазоне высоких скоростей сдвига от 2 до 260 c^{-1} (Рисунок 3.16 и 3.18 диссертации). Для определения пределов текучести разных эмульсий выбраны разные диапазоны скоростей сдвига, что делает сомнительным сравнение полученных значений пределов текучести. Экспериментальные данные, приведенные на Рисунках 3.16. и 3.18 диссертации не позволяют сделать заключение, что модель Бингама выбрана правильно.

5. При обсуждении механизма разрушения эмульсий при ультразвуковых воздействиях и использовании добавленных твердых наночастиц автор высказывает предположения об изменении свойств стабилизирующего межфазного слоя, в частности об уменьшении его механической прочности, что приводит к коалесценции капель. Было бы полезно дополнить экспериментальную часть прямыми измерениями структурно-реологических параметров межфазных слоев.

6. Четвертый вывод диссертации посвящен выявленному составу промежуточного слоя, образующегося между нефтяной и водной фазами после расслаивания водонефтяных эмульсий, содержащих высокомолекулярные деэмульгаторы. Однако в диссертации не описан метод, который использовался для определения состава, не приведено обсуждение экспериментальных данных, а сами экспериментальные данные представлены одним рисунком (Рисунок 3.45 диссертации) без соответствующих пояснений.

Содержание диссертации в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.10 Коллоидная химия по следующим пунктам:

- п. 13. Седиментационная и агрегативная устойчивости дисперсных систем. Теории агрегативной устойчивости и кинетика коагуляции лиофобных систем.
- п. 17. Физико-химическая механика дисперсных систем; реология, виброреология структурированных дисперсных систем.
- п. 22. Теория и практика технологических процессов, базирующихся на коллоидно-химических закономерностях (флокуляция, флотация, добыча и деэмульгирование нефти,

ионообменные и мембранные процессы, измельчение и тонкое диспергирование, регулирование трения и смазочного действия, получение неорганических и наполненных полимерных композиционных материалов, адсорбентов и др.).

Диссертационная работа Романовой Юлии Николаевны на тему: «Разрушение водонефтяных эмульсий за счет комбинированного волнового воздействия с применением наноразмерных добавок», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области исследования характеристик устойчивых водонефтяных эмульсий и практического применения разработанных способов их разрушения.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Романова Юлия Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.10 Коллоидная химия.

Официальный оппонент

профессор, доктор химических наук (02.00.11 Коллоидная химия), профессор кафедры химии Естественно-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Мурманский государственный технический университет»

Деркач Светлана Ростиславовна
«22 » августа 2022 г.

183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, д. 13

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Мурманский государственный технический университет»

Тел.: +7(8152)40-33-30

E-mail: derkachs@mstu.edu.ru

Подпись профессора С.Р. Деркач заверяю

Ученый секретарь ФГАОУ ВО «Мурманский государственный технический университет»

Пронина Т.В.

