

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Романовой Юлии Николаевны

на тему: «**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.

Опыт применения технологий деэмульгирования в нефтегазовой отрасли промышленности свидетельствует о значимой роли технологических процессов разрушения водонефтяных эмульсий в целях повышения нефтеотдачи и эффективности переработки нефтей в целом.

Рассматриваемая диссертационная работа Ю.Н. Романовой «Разрушение водонефтяных эмульсий за счет комбинированного волнового воздействия с применением наноразмерных добавок» посвящена разработке способов разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий различного состава посредством использования различных полей (статического и переменного магнитного поля, ультразвукового), а также комбинированного, с одновременным введением в деэмульгаторы на основе различных органических жидкостей наноразмерных порошков.

Актуальность работы. Разработка нефтяных месторождений характеризуется непрерывным увеличением доли трудноизвлекаемых запасов нефти, обводнением пластов и продукции, сопровождаемое увеличением содержания устойчивых водонефтяных эмульсий, образующихся в процессе добычи. Основным методом предотвращения образования устойчивых эмульсий в нефтяной промышленности является применение специальных химических реагентов. Выбор эффективного способа деэмульгирования требует знания свойств эмульсий, образующихся при добыче нефти, а также факторов, влияющих на их устойчивость. В этой связи цель работы Ю.Н. Романовой, связанная с разработкой доступных и эффективных способов разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий, в особенности содержащих в своем

составе «гель», образующихся в большом количестве при добыче и промысловой подготовке нефти, безусловно является очень актуальной.

Научная новизна. В работе Ю.Н. Романовой впервые показана возможность разрушения промысловых гельсодержащих водонефтяных эмульсий за счет волнового воздействия. При этом для эффективного расслаивания гельсодержащих водонефтяных эмульсий предложено использование суспензии наночастиц AlN в ацетоне или суспензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле совместно с ультразвуковой обработкой. Показано, в частности, что эффективность расслаивания промысловых водонефтяных эмульсий обратного типа, не содержащих в своем составе «гель», достигает 99,4% при магнитной обработке в проточном режиме.

Ю.Н. Романовой установлены закономерности влияния параметров магнитного и ультразвукового воздействия и закономерности влияния органических жидкостей и наночастиц на полноту выделения водной и нефтяной фаз.

Установлено также, что водонефтяные эмульсии, содержащие в своем составе «гель», являются бингамовскими жидкостями, эмульсии, не содержащие «гель», с долей водной дисперсной фазы $\leq 15,0$ мас.%, являются ньютоновскими жидкостями, а эмульсии с долей водной дисперсной фазы $\geq 37,5$ мас.% – неニュтоновскими псевдопластичными жидкостями.

Практическая значимость. Разработаны способы разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий различного состава (содержащих и не содержащих «гель») за счет использования волнового воздействия (магнитного и ультразвукового) и добавок наночастиц.

Предложены основы для создания универсальной технологии разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий с целью использования на стадии подготовки нефти, при внедрении которой в технологический процесс не потребуется реконструкция имеющихся технологических схем.

Разработано техническое решение установки волнового воздействия для реализации предложенных способов разрушения промысловых водонефтяных эмульсий. Проведено тестирование созданной пилотной установки.

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 работы, приведены положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации работы и структуре диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор, содержащий анализ существующих классификаторов водонефтяных эмульсий, а также основных факторов, влияющих на формирование устойчивых водонефтяных эмульсий и их стабильность. Подробно рассмотрены и проанализированы реологические свойства и известные способы разрушения водонефтяных эмульсий с использованием магнитного и/или ультразвукового воздействия совместно с добавлением деэмульгаторов. При этом наглядно показано, что в настоящее время практически отсутствуют доступные и эффективные способы разрушения водонефтяных эмульсий, в особенности эмульсий, содержащих в своем составе «гель». В этой связи обоснованы пути решения по достижению лучших технико-эксплуатационных характеристик установок деэмульгирования нефтей, основанных на комплексном подходе к технологиям разрушения различного вида устойчивых водонефтяных эмульсий за счет применения волновых воздействий и наноразмерных добавок и их комбинаций для полного выделения водной и нефтяной фаз.

Во второй главе приводится описание состава и характеристик промысловых водонефтяных эмульсий, исследованных в диссертационной работе Ю.Н. Романовой, существенно отличающихся по содержанию водной фазы, сульфида железа, механических примесей, «геля», смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов, а также перечень органических жидкостей и коммерческих нанопорошков, которые были использованы в процессе

экспериментальных исследований. Приведено описание методов исследования образцов водонефтяных эмульсий, описано применяемое лабораторное оборудование магнитного, электромагнитного и ультразвукового волнового воздействия, и процедуры проведения экспериментов с использованием указанного оборудования. При этом использование широкого спектра методик и сопоставление полученных результатов является ещё одним подтверждением достоверность данных, полученных в диссертационной работе.

В третьей главе диссертационной работы приведены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

Первый раздел главы посвящен определению дисперсности и структуры промысловых водонефтяных эмульсий. Установлен средний диаметр капель водной дисперсной фазы и приведены зависимости модуля упругости и модуля потерь водонефтяных эмульсий, содержащих в своем составе «гель».

Далее в работе (раздел 3.2) Ю.Н. Романовой исследованы реологические свойства эмульсий обратного типа и гельсодержащих. Приведены соответствующие кривые вязкости и кривые течения при различных температурах. На основании анализа полученных результатов Ю.Н. Романовой установлено, что эмульсии с долей водной дисперсной фазы 9,7 и 15,0 мас.% ведут себя как ньютоновские жидкости, эмульсии с долей водной дисперсной фазы 37,5 и 54,0 мас.% – неニュтоновские псевдопластичные жидкости, а эмульсии, содержащие в своем составе «гель» с концентрацией от 8,0 до 25,0 мас.% ведут себя как бингамовские жидкости.

Раздел 3.3 посвящен исследованию процессов разрушения водонефтяных эмульсий в результате магнитного воздействия. Изучено влияния магнитной обработки в проточном режиме на изменение среднего диаметра капель водной дисперсной фазы образцов водонефтяных эмульсий. В результате проведённых исследований Ю.Н. Романовой установлено, что магнитная обработка в проточном режиме способствует увеличению среднего диаметра капель и снижению агрегативной устойчивости промысловых водонефтяных эмульсий обратного типа и гельсодержащих. Изучены и определены параметры постоянной магнитной и электромагнитной обработки (индукция, время

воздействия, температура) для эффективного расслаивания водонефтяных эмульсий. В результате установлено, что магнитная обработка в динамическом режиме (постоянное магнитное поле, электромагнитное поле с источником постоянного и переменного тока) всех четырех образцов эмульсий обратного типа, не содержащих в составе «гель», с индукцией 0,3-0,6 Тл в течение 10 мин при температуре 20-60 °С приводит к отделению до 99,4% водной фазы с остаточным содержанием воды в отделенной нефтяной фазе менее 1 мас.%; магнитная обработка образцов гельсодержащих эмульсий в динамическом режиме с индукцией 0,3-0,6 Тл в течение 2-4 мин при 20 °С приводит к эффективности расслаивания 45-70% в зависимости от содержания «геля».

В разделе 3.4 описано разрушение водонефтяных эмульсий в результате ультразвукового воздействия в зависимости от мощности и времени воздействия на установках погружного и реакторного типов. Установлено, что ультразвуковая обработка эмульсий обратного типа с долей водной дисперсной фазы 37,5 мас.% и 54,0 мас.% на ультразвуковой установке с мощностью 1 кВт до 3 мин привело к незначительной эффективности расслаивания от 5% до 6% соответственно, увеличение мощности до 1,5 кВт и времени обработки до 5 мин привело к эмульгированию образцов и увеличению их дисперсности. Для образцов эмульсий с долей водной дисперсной фазы 9,7 мас.% и 15,0 мас.% ультразвуковая обработка при всех исследуемых параметрах оказалась не эффективна, отделения водной фазы не наблюдалось. В случае гельсодержащих водонефтяных эмульсий, ультразвуковая обработка на установке реакторного типа с мощностью 1 кВт в течение 1-3 мин привело к эффективности расслаивания 63-74% в зависимости от концентрации «геля». Установлено, что для статического режима эффективность расслаивания зависит от времени обработки и мощности, для динамического режима – влияние оказывает скорость прокачивания.

Далее в работе Ю.Н. Романовой приведены результаты изучения влияния комбинированной обработки гельсодержащих водонефтяных эмульсий: ультразвуковая обработка с последующей обработкой постоянным магнитным полем, ультразвуковая обработка с последующей обработкой электромагнитным

полем (раздел 3.5) и ультразвуковая обработка с добавлением различных органических жидкостей (ацетон, ацетонитрил, толуол, изопропанол, гексан) и органических жидкостей с наночастицами (раздел 3.6), на эффективность их расслаивания. Было установлено, что ультразвуковая обработка (частота $22\pm10\%$ кГц, мощность 1 кВт, время воздействия 3 мин) в сочетании с воздействием постоянного (индукция 0,6 Тл, время воздействия 2 мин) или переменного (индукция 0,3 Тл, время воздействия 2 мин) магнитного поля позволяет уменьшить объем нерасслоившейся эмульсии, увеличить объем нефтяной фазы и увеличить объем отделившейся водной фазы (эффективность расслаивания составила 76-83%). В результате исследования влияния добавок органических жидкостей и наночастиц на эффективность процесса деэмульгирования при ультразвуковой обработке было установлено, что ультразвуковая обработка совместно с органическими жидкостями, такими как ацетон и ацетонитрил, приводит к эффективности расслаивания гельсодержащих эмульсий до 80-88% и снижению вязкости образцов. Показано, что использование в качестве добавки суспензии наночастиц AlN в ацетоне и суспензии наночастиц Al₂O₃ в ацетонитриле совместно с ультразвуковой обработкой приводит к полному разрушению гелеобразной фазы и отделение всей водной фазы. При этом установлено влияние содержания «геля» в эмульсии на минимальное количество добавки, необходимое для эффективного расслаивания при ультразвуковой обработке в статическом режиме, а также получена зависимость максимально допустимой скорости прокачивания от содержания «геля» в эмульсии при ультразвуковой обработке в динамическом режиме.

В четвертой главе Ю.Н. Романовой представлено техническое решение установки волнового воздействия для обработки водонефтяных эмульсий, различающихся по составу, структуре и свойствам, с целью их эффективного разрушения. Установка имеет унифицированную конструкцию и состоит из трех взаимозаменяемых блоков: ультразвукового, электромагнитного и магнитного, расположенных последовательно между смесительными камерами. Обработка водонефтяных эмульсий осуществляется при их прохождении через установку. В диссертационной работе Ю.Н. Романовой приведена фотография прототипа

пилотной установки волнового воздействия, оснащенного ультразвуковым и магнитным блоками и пригодного для обработки эмульсий (основные параметры: мощность 1-4 кВт, частота ультразвука 16-25 кГц, магнитная индукция 1 Тл, скорость эмульсионного потока до 600 м³/сут), а также информационное письмо от ООО «Центр изучения и исследования нефти» о её создании и успешном прохождении тестовых испытаний.

В заключении представлены выводы по диссертационной работе.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Апробация работы. Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в журналах, входящих в международные базы данных, и 8 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня. По результатам выполненных исследований получены 2 патента РФ.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается необходимым объемом проведенных экспериментальных исследований, дополняющих друг друга, и их воспроизводимостью, использованием совокупности современных методов анализа (оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, осцилляционная и ротационная вискозиметрия, титрование по методу К. Фишера, метод Дина-Старка и др.).

Что касается **замечаний** к диссертационной работе, то они состоят в следующем:

1. В главе 2 (Методическая часть) автор приводит информацию об используемых при комбинированной обработке наночастицах (нитрид алюминия AlN, оксид алюминия Al₂O₃, оксид цинка ZnO, оксид церия CeO₂), однако какого-либо обоснования их выбора ни в этом разделе, ни в последующих не приводится. Все эти порошки являются немагнитными, поэтому вполне логичными представляются блестящие выполненные автором исследования по их комбинированному влиянию в сочетании с ультразвуковым воздействием, но учитывая то, что магнитное воздействие, как было показано в работе, является весьма эффективным с точки зрения деэмульгирования водонефтяных эмульсий,

было бы интересно сравнить комбинированное воздействие магнитного поля и добавок различных органических жидкостей с магнитными наночастицами (например, магнетита Fe_3O_4) на эффективность расслаивания тех же гельсодержащих водонефтяных эмульсий.

2. Исследования эффективности разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий под воздействием статического и переменного магнитных полей проводили на образцах эмульсий объёмом 40-45 мл, однако в работе ничего не сказано об эффекте масштабирования, который без сомнения имел место, что подтверждается успешным проведением тестовых испытаний pilotной установки со скоростью эмульсионного потока до $600 \text{ м}^3/\text{сут}$. Тем не менее, было бы целесообразно привести соответствующие данные, чтобы показать, как большие объемы эмульсии идентичных составов (например, 500 мл или 1000 мл) влияют на эффективность расслаивания при магнитной обработке.

3. К сожалению, в работе не приводятся какие-либо сведения об оценках энергопотребления и экономической эффективности разработанных технологических процессов деэмульгирования в зависимости от состава промысловых водонефтяных эмульсий в сравнении с уже существующими процессами (конечно, в тех случаях, когда таковые существуют). В этой связи, учитывая также установленную автором эффективность влияния постоянного и переменного магнитного поля на процесс деэмульгирования водонефтяных эмульсий, на наш взгляд интересным было бы исследовать влияние знакопеременного статического магнитного поля (заменив систему ЭМП + ПМП на каскад из 3-5 постоянных магнитов с продольным (N-S-S-N-N-S-...) или поперечным (N-S-N-S-N-...) чередованием полюсов).

4. Наконец, в силу довольно большого объема машинописного текста, в работе имеется некоторого количества опечаток и неточностей (например, стр. 49, 51, 65, 74, 107). На рисунке 3.44 отсутствуют пояснения к приведённым фотографиям.

Однако, в общем можно сказать, что все вышеперечисленные замечания носят либо редакционный, терминологический характер, либо характер пожеланий на будущее и не умаляют значимости и не влияют на общую

положительную оценку диссертационной работы Ю.Н. Романовой, которая безусловно является законченным научным исследованием.

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, по своей постановке цели и задач исследования и по объёму полученных результатов 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 от 17.09.2021 г. № 1523ст, 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

кандидат физико-математических наук (01.04.07 Физика конденсированного состояния), старший научный сотрудник, заведующий кафедрой физического материаловедения Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Савченко Александр Григорьевич

«25» апреля 2022 г.

119049, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Тел.: +7(495)955-01-33

E-mail: algsav@gmail.com

ПОДПИСЬ

Проректор по безопасности

Подпись А.Г. Савченко заверяю общим вопросам
НИТУ «МИСиС»

ЗАВЕРЯЮ

И.М. Исаев