

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Штыкова Сергея Владимировича «Кинетические и энергетические параметры взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»

Оценка степени эффективности моющего действия растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) по отношению к нефтяным пленкам является актуальным направлением, без развития которого невозможно совершенствование современной технологии нефтедобычи. Коэффициент извлечения нефти составляет 25-40 % и может быть увеличен только с помощью интенсификации процесса отмыва нефти из вмещающих пород. Поэтому тема диссертационной работы, несомненно, является **актуальной**.

Нефтяными компаниями до сих пор используется в лучшем случае качественная оценка действия ПАВ «на глазок»: отлично, хорошо, удовлетворительно и неудовлетворительно в зависимости от степени отмыва от нефти поверхности пробирки. Разработка научно обоснованного метода количественной оценки эффективности моющего действия ПАВ по отношению к пленкам нефти, представляет несомненный научный и практический интерес. Таким образом, **научная новизна и практическая значимость** оппонируемой работы также не вызывают сомнений.

Оппонируемая диссертация состоит из введения, четырёх глав и выводов. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, включает 106 рисунков, 17 таблиц и библиографический список из 170 наименований. Материалы диссертации отражены в 8 публикациях, из них 3 – в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, а также в 4 тезисах докладов конференций разного уровня. Апробацию работы и публикацию результатов можно считать достаточными.

Во введении обосновывается актуальность исследования, формулируется цель, определяются задачи, которые необходимо решить, формулируется научная новизна и практическая значимость работы, указываются положения, выносимые на защиту, приводятся сведения об апробации работы и публикациях по проведённым исследованиям, указываются структура и объём диссертации.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по теме предполагаемого исследования. Приведена классификация основных типов ПАВ, сведения о строении мицелл и термодинамике растворов, характеристики молекул ПАВ и методы их определения или расчета. Рассмотрено влияние солей на равновесия и термодинамику растворов, проведен обзор оценки моющего действия ПАВ.

Автор достаточно подробно изучил литературные данные, представленные как в источниках XX века, так и в современных работах российских и зарубежных исследователей. В конце первой главы автор подводит итоги литературного обзора и делает выводы по основному направлению представленной работы – экспериментальному исследованию и анализу начальной стадии отмыва сплошных нефтяных пленок, при которой происходит их прорыв.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования, предложена и экспериментально опробована оригинальная методика исследования кинетики взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела в широком диапазоне температур на примере нескольких ПАВ различного типа. Кроме методики определения моющего действия, приведены методики измерения вязкости нефти, измерения размеров мицелл ПАВ в водных растворах, измерения межфазного натяжения водных растворов на границе с нефтью, измерения энергии адгезии нефти к твердому телу в водных растворах ПАВ.

В третьей главе представлено исследование моющих свойств ПАВ по отношению к нефтяным пленкам. Отдельно определены: влияние температуры на моющее действие растворов ПАВ на дистиллированной воде, влияние минерального состава воды на взаимодействие растворов ПАВ с нефтяными пленками, одновременное влияние и минерализации воды, и температуры на взаимодействие растворов ПАВ с нефтяными пленками.

Полученные результаты позволили предложить и ввести в научно-технический обиход новую величину – моющее действие (обозначенное буквой М) и вывести аналитическое уравнение для описания кинетических кривых отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ. Предложен механизм процесса отделения нефти от твердой поверхности. Важным практически результатом является новая научно обоснованная оценка пригодности различных ПАВ для их использования в химических методах увеличения нефтеотдачи.

Вместе с тем, ряд формулировок следует признать неудачными: «В результате моющее действие растворов ПАВ сводится к удалению с поверхности твердого тела *неких «микрошариков» загрязнений»* (С. 25), «хорошая *спрямляемость кинетик* взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками в *переменных* $\ln[(t-\tau)/\tau_0]$ и $1/T$ » (С. 86).

Можно также отметить несколько слабо обоснованных утверждений:

1). С. 91: «совпадение значений энергии активации E_M и E_μ , полученных на основании двух принципиально разных методик эксперимента на примере взаимодействия 0,5% раствора неолона на дистиллированной воде с плёнками из двух образцов нефтей с различными значениями E_μ : подтверждает *достоверность полученного аналитического уравнения* (4.6) для кинетики моющего действия растворов ПАВ и возможности оценки по нему энергии активации моющего действия с *погрешностью не более 1%*».

Совпадение значений энергии активации E_M и E_μ (около 28 кДж/моль для Западно-Салымской нефти), полученных на примере только одного ПАВ, причём только в случае дистиллированной воды как растворителя и только при концентрации ПАВ 0,5%, никак не годится для обобщения результатов по пяти ПАВ, при изменении их концентрации, а также при введении в растворы солей. Так, для ОС-20 $E_M=39$ кДж/моль, для сульфанола 54 кДж/моль и т.д. При снижении концентрации неолона (в растворах с 1,5 % NaCl) до 0,01 % соответствующая E_M снижается до 8 кДж/моль, а в растворах с 1,5 % неолона – увеличивается до 61 кДж/моль.

Линейный характер температурной зависимости М в полулогарифмических координатах всех ПАВ подтверждает не достоверность уравнения, а правильность отнесения моющего действия к активационному процессу с температурной зависимостью Аррениусовского типа. В общем случае энергия активации соответствует энергии, необходимой для осуществления самой медленной, скоростьопределяющей стадии.

Точность вычисления E_M в 1% наблюдается для «хороших» ПАВ, однако в случае «плохих» ПАВ она значительно ниже из-за полиэкстремального характера кривых $\varphi(t)$.

2). С. 91: «совпадение значений энергии активации E_M и E_μ ... указывает, что во время моющего действия нефтяные пленки подвергаются сдвиговым деформациям со стороны водных растворов.»

Энергии активации E_M скорее указывают на диффузионные и другие процессы в нефти (ассоциация в прямые и обратные мицеллы и их разрушение, адсорбция и десорбция на твердых и жидких границах фаз). Динамическая вязкость генетически связана с коэффициентом диффузии (например, энергия активации вязкого течения воды и энергия активации самодиффузии воды равны 15 кДж/моль). Также отметим, что сдвиговые деформации со стороны водных растворов на нефть в кювете без перемешивающих устройств незначительны.

3). С. 102: «...с практически идентичными размерами мицелл (~1 нм)».

Следует различать мицеллы, то есть ассоциаты из нескольких десятков и сотен молекул ПАВ и отдельные молекулы ПАВ, длина цепи которых для использованных ПАВ составляет 3-6 нм. Регистрируемые данным методом частицы размером 1 нм являются гидратированными одиночными молекулами ПАВ.

4). С. 104: «Увеличение E_M растворов неолона по мере повышения степени минерализации воды обусловлено постепенным повышением доли мицелл с размерами $d\sim 10$ нм.» С. 13 автореферата: «... внедрение мицелл ПАВ из водного раствора в нефть..., величина E_M тем больше, чем больше размеры прямых мицелл ПАВ»

Автор много внимания уделяет размеру прямых мицелл ПАВ в воде. Их размер влияет на вязкость водной фазы и скорость диффузии ПАВ в водной фазе. Вместе с тем отмывание нефти, предположительно, связано с транспортом молекул воды и молекул ПАВ сквозь фазу нефти, где существуют обратные мицеллы.

5). С. 107: «... мицеллы могли внедряться в межфазный слой на границе с нефтью, по крайней мере, частично. Полагается, что энергия активации моющего действия E_M определяется именно

потенциальным барьером, который должна преодолеть прямая мицелла ПАВ для внедрения в межфазный слой.»

Самопроизвольно протекают только процессы, связанные с уменьшением площади межфазной границы нефть-вода (уменьшением энергии Гиббса системы), например, слияние мелких капель нефти в более крупные, а в итоге – в слой нефти. Внедрение прямой мицеллы ПАВ в межфазный слой было бы связано с увеличением площади межфазной границы, а поэтому столь же вероятно, как и самопроизвольное разделение в пробирке толстого слоя нефти на воде на множество мелких капель.

6). С. 108: «если бы прорыв нефтяных пленок определялся лишь массопереносом через пленку молекул и обратных мицелл ПАВ, то в этом случае максимальным моющим действием должны были бы обладать НПАВ с максимальной растворимостью в нефти, а, следовательно, с минимальным значением ГЛБ.»

Автор сводит моющее действие к массопереносу молекул и обратных мицелл ПАВ. Транспорт очень важен, но не менее важно формирование на границе стекло-нефть слоя воды с растворенным в ней ПАВ и адсорбция молекул ПАВ на поверхности стекла, что требует высоких значений ГЛБ. Очевидно, существует какое-то оптимальное сочетание ГЛБ и типа ПАВ для совместного интенсивного протекания и транспорта в обратных мицеллах, и адсорбции молекул ПАВ на поверхности стекла.

7). С. 109: «если бы прорыв нефтяных пленок определялся массопереносом молекул и обратных мицелл ПАВ внутри нефтяной пленки, то он должен отсутствовать в случае практически не растворимых в углеводороде ПАВ, каким является, например, сульфол.»

Автор ошибочно приравнивает растворимость ПАВ и растворимость обратных мицелл ПАВ в нефти. Анионоактивные ПАВ практически нерастворимы в углеводородах из-за сравнительно прочных ионных связей в кристалле ПАВ и отсутствия сольватации ионов молекулами углеводородов. В мицеллах ПАВ, в том числе анионоактивных, ионы гидратированы молекулами воды (например, катион натрия и сульфо-группа аниона в сульфооле), что приводит к достаточно высокой концентрации и воды, и ПАВ в углеводородной фазе (в обратных мицеллах).

В целом работа производит хорошее впечатление многосторонним подходом к проблеме, эффективным применением современных экспериментальных методик и успешным решением актуальных научных задач. Основные результаты обсуждались на конференциях различного уровня и опубликованы в виде тезисов докладов и научных статей, в том числе в изданиях, входящих в список ВАК.

Считаю, что рассматриваемое диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия» и требованиям Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, Штыков Сергей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

Доктор химических наук (1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»), без звания
Старший научный сотрудник
кафедры «Материаловедение
и физико-химия материалов»,
Южно-Уральский государственный университет,
4545080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76,
тел. +7 (908) 042-53-07,
e-mail: zherebtcovda@susu.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич



Верно
Ведущий доктор Штыков
О.В. Штыков