



УТВЕРЖДАЮ  
Ректор ФГБОУ ВО «Тюменский  
индустриальный университет»  
канд. экон. наук, доцент

Вероника Васильевна Ефремова  
« 01 » 09 2021 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу  
Штыкова Сергея Владимировича

на тему «Кинетические и энергетические параметры взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04. – Физическая химия

### **Актуальность темы диссертационной работы**

Диссертационная работа Штыкова Сергея Владимировича посвящена исследованию взаимодействия водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) с нефтяными пленками. Тема исследования лежит в русле актуальной проблемы поиска новых методов повышения нефтеотдачи пласта. Интерес к использованию ПАВ в методах увеличения нефтеотдачи (МУН) сохраняется вплоть до последних лет, однако физико-химические основы такого применения ПАВ остаются недостаточно проработанными. Пригодность ПАВ для химических МУН преимущественно оценивают по тем же свойствам, что и моющее действие, а именно: по способности снижать межфазное натяжение на границе раздела водный раствор–загрязнение (масло или нефть) и по способности снижать адгезию частиц этих загрязнений к поверхности твердого тела. На этом основании полагается, что извлечение нефти из пластов в значительной степени может определяться ее отмывом, а не гидродинамическим вытеснением. Однако процесс отмыва нефтяных пленок растворами ПАВ недостаточно исследован. Причем за начальную

стадию данного процесса аналогично отмыву частиц загрязнений принимают момент, когда на поверхности твердого тела имеются отдельные капли нефти. Автором диссертации справедливо отмечено, что рассмотрение предшествующей этому моменту стадии моющего действия, то есть стадии разрыва сплошной нефтяной пленки на отдельные участки, в литературе отсутствует. Поэтому предпринятое в диссертационной работе подробное экспериментальное и теоретическое исследование процесса отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ, является актуальным и представляет несомненный научный и практический интерес.

### **Структура и содержание диссертации**

Диссертационная работа изложена на 133 страницах машинописного текста, включает 17 таблиц, 106 рисунков, состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка литературы из 170 наименований.

Во введении изложена актуальность темы исследования, обозначены цель и задачи, объект и предмет исследования, выявлены научная новизна и практическая значимость, обозначен личный вклад автора, указаны сведения об апробации, а также определены научные положения, выносимые на защиту.

В первом разделе проведён обзор физико-химических свойств ПАВ и их растворов, критически проанализированы существующие представления о моющем действии ПАВ и механизмах увеличения нефтеотдачи их растворами.

Во втором разделе рассматриваются объекты и методы исследования. Приводятся свойства использованной для получения пленок нефти, перечень исследуемых анионных и неионогенных ПАВ, а также составы их водного растворителя (дистиллированная и минерализованная вода, модель пластовой воды с солями жесткости). Описываются методики эксперимента по измерению межфазного натяжения; краевых углов смачивания; вязкости нефти; размеров частиц ПАВ в растворах. Дается также подробное описание установки, разработанной и изготовленной для проведения диссертационного исследования, позволяющей в цифровом виде записывать кинетику отмыва нефтяных пленок водными растворами ПАВ с поверхности модельной



гидрофильной поверхности. Правомерность методов, использованных автором для решения поставленных им задач, не вызывает сомнения.

Третий раздел посвящен экспериментальному исследованию взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на разработанной установке с учётом влияния: типа и химической структуры молекул ПАВ; состава их водного растворителя, концентрации и размеров мицелл ПАВ в растворах; температуры; свойств используемой нефти.

Четвёртый раздел посвящен теоретической интерпретации полученных результатов. Обосновано, что отмыв нефтяных пленок водными растворами ПАВ является активационным процессом и получено аналитическое уравнение для его кинетики, позволяющее рассчитывать энергию активации данного процесса. Предложен механизм данного процесса.

В заключении автором сделаны достаточно аргументированные и теоретически обоснованные выводы. Список цитируемой литературы содержит 170 наименований.

#### **Теоретическая значимость**

Значимость результатов представленной работы заключается в исследовании взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела. Впервые показано, что наиболее высокая степень и скорость отмыва нефтяных пленок с поверхности твердого тела обеспечивается водными растворами ПАВ, способными разрывать эти пленки на отдельные участки.

Впервые установлено, что такое моющее действие является активационным процессом и получено аналитическое уравнение, позволяющее оценивать его энергии активации  $E_M$  по температурной зависимости степени отмыва нефтяной пленки. Найденные таким способом значения  $E_M$  для водных растворов нескольких исследованных ПАВ оказались тем больше, чем больше размеры мицелл ПАВ в растворе и выше энергия активации вязкого течения нефти, использованной для получения пленок.

Впервые обосновано отсутствие четкой корреляции степени и скорости отмыва нефтяной пленки с величиной межфазного натяжения на границе нефть–раствор ПАВ и энергией адгезии нефти к твердому телу, что является следствием принципиального отличия механизмов отмыва сплошных пленок загрязнений и их отдельных частиц.

Впервые показано, что процесс прорыва нефтяных пленок сопровождается их сдвиговыми деформациями. Предложен механизм данного процесса.

### **Практическая значимость результатов диссертационной работы**

Впервые показано, что пригодность ПАВ для химических МУН недостаточно оценивать лишь по их способности снижать межфазное натяжение на границе раздела водный раствор–загрязнение (масло или нефть) и адгезию частиц этих загрязнений к поверхности твердого тела.

Впервые показано, что способность растворов ПАВ отмывать нефть существенно зависит от размеров их мицелл в данном растворе, которыми определяется энергия активации моющего действия ПАВ.

Разработанная в работе методика исследования моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам позволяет достаточно быстро и достоверно сопоставлять это действие у разных ПАВ и отбирать наиболее эффективные для различных конкретных условий. Также методика позволяет создавать составы реагентов с высокой моющей способностью для различных технологических процессов, в том числе и для закачки в пласт с целью повышения КИН.

Показана необходимость подбора реагентов для химических методов повышения нефтеотдачи с учетом пластовых температур и составов пластовых вод.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научных исследованиях, проводимых в научно-исследовательских институтах, занимающихся проблемами повышения нефтеотдачи и разработкой новых методов исследования кинетики и механизма



взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на твердых поверхностях.

### **Апробация работы**

Результаты работы опубликованы в трех журналах, входящих в список ВАК и докладывались на международных научно-практических конференциях.

### **По диссертационной работе имеются следующие замечания**

1. В диссертации и автореферате написано, что в полученном аналитическом уравнении для моющего действия (уравнение 4 в автореферате) величина  $\varphi=0\div 1$ . Однако при  $\varphi=0$  знаменатель этого уравнения оказывается равный 0, то есть диапазон  $\varphi$  в уравнении указан не корректно.

2. При рассмотрении адгезии частицы масла к поверхности стекла (параграф 2.4), правильнее было бы, на наш взгляд, называть углом смачивания не тот угол, который обозначен на рисунке, а смежный с ним. Угол  $\theta$ , указанный на рисунке 2.14, является углом смачивания стекла водным раствором, а не каплей масла. Данное замечание не ставит под сомнение правильность написания уравнения Дюпре-Юнга.

3. Предложенный диссертантом механизм прорыва нефтяных пленок основывается на возможности проникновения мицелл ПАВ внутрь межфазного слоя раствор-нефть. Однако условия реализации этой возможности в диссертации не рассмотрены, глубокий теоретический анализ такого механизма на микроскопическом уровне отсутствует.

4. Количественные параметры процесса моющего действия в значительной мере зависят от природы твердой поверхности. Составы растворов ПАВ, наиболее эффективно влияющих на вытеснение нефти с поверхности глинистых минералов, песчаников и других типов пород, могут отличаться от состава растворов, проявляющих наилучшее моющее действие по отношению к стеклу.

5. В диссертации не указаны производители исследованных в работе ПАВ, а также степени чистоты солей, используемых в составах водного растворителя растворов ПАВ.

6. Следует не согласиться с применением таких оборотов речи, как «кинетики отмыва пленки нефти неплохо воспроизводятся»; «Воспроизводимость кинетик отмыва пленки нефти...»; «Сопоставление кинетик отмыва нефтяных пленок...» и т.п.

Отмеченные замечания не снижают актуальность темы исследования и не являются определяющими при оценке научных положений и выводов диссертационной работы.

#### **Соответствие диссертации научной специальности**

Отраженные в диссертации результаты соответствуют п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Область исследований соответствует паспорту данной специальности, поскольку в работе проводится экспериментальное и теоретическое исследование моющего действия растворов ПАВ по отношению к нефтяным пленкам – недостаточно изученного сложного многофакторного процесса, зависящего от свойств контактирующих в этом процессе трех фаз (водного раствора, загрязнений и отмываемой поверхности), а также межмолекулярных взаимодействий на межфазных границах этих фаз.



Исследование впервые доведено до разработки методики расчета термодинамической характеристики данного процесса (энергии активации процесса) (пп. 2 и 3 паспорта специальности), впервые получено аналитическое уравнение для его макрокинетики и предложен механизм данного сложного химического процесса (п. 7 паспорта), тем самым усовершенствованы физико-химические основы химической технологии повышения нефтеотдачи с использованием ПАВ (п. 11 паспорта специальности).

### **Общее заключение**

Диссертационная работа Штыкова Сергея Владимировича «Кинетические и энергетические параметры взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными пленками на поверхности твердого тела» является выполненным на высоком научном уровне завершенным научным исследованием, посвященным экспериментальному и теоретическому исследованию взаимодействия водных растворов ПАВ с нефтяными плёнками на поверхности твердого тела. Представленные результаты имеют важное научное и практическое значение для специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Работа написана ясным и понятным языком, тщательно отредактирована. Результаты исследований проиллюстрированы графиками и таблицами в достаточном количестве.

Список литературных источников охватывает актуальные исследования по рассматриваемой тематике и свидетельствует о достаточно глубокой проработке диссертантом состояния вопроса, лежащего в основе темы его исследований. Публикации отражают суть выполненных исследований, а также полученные результаты. Результаты диссертационной работы соответствуют поставленным целям и задачам, имеют высокую научную и практическую значимость.

Автореферат диссертации в полном объёме отражает содержание работы. Уровень актуальности, научной новизны, практической значимости,

достоверности и обоснованности защищаемых положений диссертационной работы соответствует требованиям пп. 9-11, 3-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Штыков Сергей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04. – Физическая химия.

Диссертационная работа, автореферат и отзыв рассмотрены и обсуждены расширенном заседании кафедры «Физика, методы контроля и диагностики» ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет»

Присутствовало – 12 человек, с правом решающего голоса –12 человек. Результаты голосования: «за» – 12 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел. Протокол №1 от «30» августа 2021 г.

Исполняющий обязанности заведующего кафедрой «Физика, методы контроля и диагностики», канд. техн. наук (по специальности 25.00.19. – Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ)

Муратов  
Камиль  
Рахимчанович

Исполняющий обязанности заведующего кафедрой «Общая и физическая химия», канд. хим. наук (по специальности 02.00.04 – Физическая химия), доцент

Хлынова  
Наталья  
Михайловна



Подпись  
заверю  
Ведущий документовед общего отдела ТИУ  
*Муратова К.Р.*  
*Хлыновой Н.М.*  
*Тюмаганова Ю.Н.*  
01.09.2021



Организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский индустриальный университет»

Почтовый адрес: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38  
Контактный телефон: 8(3452)28-36-70 Факс: 8(3452)28-36-60  
E-mail: general@tyuiu.ru

### **Муратов Камиль Рахимчанович**

Исполняющий обязанности заведующего кафедрой «Физика, методы контроля и диагностики» ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», кандидат технических наук (по специальности 25.00.19. – Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ)

Адрес: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38  
тел.: 8-904-461-19-01  
E-mail: muratovkr@tyuiu.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

К.Р. Муратов

### **Хлынова Наталья Михайловна**

Исполняющий обязанности заведующего кафедрой «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», кандидат химических наук, доцент (по специальности 02.00.04. – Физическая химия)

Адрес: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38  
тел.: 8-922-475-11-55  
E-mail: hlynovanm@tyuiu.ru

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Н.М. Хлынова



*Муратов К.Р.*  
*Хлынова Н.М.*  
Документовед общего отдела ТИУ  
01.09.2021