

Вх. N 12/23
от 07.12.23

ОТЗЫВ

**официального оппонента о диссертации
Сафаргалиева Руслана Фаридовича
«Термодинамические условия устойчивости границы раздела
«углеводород-графеновый нанофлюид»
представленной на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности
1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника**

Актуальность исследований. Диссертационная работа Р. Ф. Сафаргалиева посвящена рассмотрению комплексной проблемы теплофизики – исследованию теплофизических механизмов взаимодействия углеводородов с графеновыми наночастицами.

Развитие нанотехнологий позволило достичь наибольших успехов в первую очередь в энергетике и материаловедении. Причина стремительного роста достижений при использовании наночастиц в создании новых материалов обладающих разнообразием структур и свойств связана с их уникальной особенностью - высоким отношением площади поверхности к объёму наночастиц. Например, разработаны и успешно применяются электрохимические элементы с двойным электрическим слоем, в которых использование наноструктурных углеродных материалов позволяет накапливать огромное количество энергии. К настоящему времени можно констатировать факт создания микрогазожидкостных сред с высокой теплопроводностью и смещением термодинамических процессов от адиабатических к изотермическим. Модификация свойств жидкостей сформировала новое научное направление — это сплав – микрогидродинамики нефти и теплофизики наножидкостей.

На больших глубинах залегания нефтяного пласта, размер пор и капилляров составляет доли микрон. В таких условиях становятся особенно важным учет теплофизических процессов на наноразмерах. В этом случае необходимы знания механизмов взаимодействия углеводородных молекул с наночастицами при формировании структур.

В диссертационном исследовании Сафаргалиева Р. Ф. представлены результаты экспериментального и теоретического описания в рамках указанного выше научного направления, в этом и заключается актуальность работы.

Структура и содержание диссертации. Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы из 137 источников, 46 рисунков и 6 таблиц. Объем диссертации 101 страница.

Во **введении** автором диссертационной работы обосновывается актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследований, указана научная новизна и практическая значимость научных результатов, выносимых на защиту, приведены сведения апробации работы, структуре и объеме диссертации.

В **первой** главе диссертации представлен обзор литературы по теме диссертации. Автором проанализированы экспериментальные и теоретические работы, в которых приведены исследования вытесняющей способности поверхностно-активных веществ, различных наночастиц: оксиды металлов кремнеорганических наночастиц. Отдельный параграф посвящен углеродным наночастицам: углеродным нанотрубкам и графену. Показан один из классических методов описания механизма потери устойчивости в капилляре и возникновения неустойчивости по типу «вязких пальцев». В конце главы сформулированы выводы, об отсутствии в представленных работах исследования теплофизических процессах между углеводородами и наночастицами.

Во **второй** главе приведено описание применяемых в работе материалов и методик исследования. Справочно приведены понятия графен и методы его синтеза, подтверждения наличия наночастиц графена в процессе синтеза из графитового порошка. Автор применял метод синтеза графена из порошка графита методом механического расщепления в ультразвуковой среде. Для оценки размера наночастиц применял метод рентгеноструктурного анализа. Представлены разработанные автором установки по визуальному изучению границы раздела «углеводород-графеновый нанофлюид» при движении в капилляре и установка по определению тепловых параметров скорости роста переходной области на границе раздела. Автор для подтверждения результатов по фильтрации наножидкости на основе графеновых наночастиц провел эксперименты по вытеснению нефти наножидкостью на промышленной установке по стандартной методике. В конце главы описан метод молекулярной механики (ММ+), применяемый автором при компьютерном моделировании взаимодействия молекул углеводородов (октана) и графенового листа и поэтапно расписан процесс построения исследуемого кластера.

В **третьей** главе представлены основные результаты выполненных исследований. Показано, что при фильтрации нефти в модели капилляра происходит увеличение давления, при котором фронт начинает вырождаться в неустойчивость Маллинза Секерки, на основании этого автор делает вывод об эффективности наножидкости в процессах вытеснения. Проведя опыты на ядрах нефтеносной породы, автором установлено увеличение объема вытесненной нефти по сравнению с водой. Таким образом автор делает вывод о достоверности результатов, полученных на оригинальной установке. Изучение формирования границы раздела «углеводород-графеновый нанофлюид» с использованием тепловизора показало её перегрев. По теории автора, энергия выделившаяся при перегреве, идет на снижение активационного барьера и инициирует рост пленки на границе раздела. Эксперименты были проведены при различных температурах, получены два режима роста пленки: быстрый и медленный. Проведя рентгеноструктурный анализ установлено, что пленка обладает кристаллической структурой.

Компьютерное моделирование с использованием методов молекулярной механики ММ+ показало формирование упорядоченной структуры из углеводородных молекул и графенового листа. Геометрические параметры подобной структуры хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

В **четвертой** главе предложена физико-математическая модель роста пленки на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид», подтверждающая полученные экспериментальные данные.

В физико-математической модели, уточнённой автором, учтен теплоотвод вдоль и перпендикулярно фронту движения наножидкости. Модель позволяет описать механизм роста пленки при двух различных режимах: медленного роста с образованием пленки, имеющей фрактальную размерность; и быстрого роста с образованием сплошной однородной пленки.

В заключении рукописи приведены выводы по результатам диссертационного исследования.

Научная новизна результатов исследования.

- Впервые показано, что в процессе вытеснения углеводородов (как отдельных видов, так и нефти) графеновым нанофлюидом формируется микрогетерофазное состояние. Формирование микрогетерофазного состояния происходит за счет синергетического процесса тепломассопереноса и эффекта саморганизации графеновых наночастиц на границе раздела в результате фазового перехода, формируется

наноструктурированная кристаллическая пленка это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.

- Экспериментально установлено, что при вытеснении углеводородов графеновым нанофлюидом, происходит увеличение доли вытесненной нефти по сравнению с водой и снижение объемной доли воды в объеме вытесненной нефти.

- Выделен управляющий параметр скорости роста пленки на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид» – это конечная скорость теплоотвода от границы раздела сред. Экспериментально определены два режима роста пленки: а) быстрый теплоотвод - происходит медленный рост пленки, в результате чего пленка получает фрактальную структуру в виде множества Мандельброта, а не дендритов; б) медленный теплоотвод - приводит к быстрому росту пленки, и тогда фрактал не образуется.

- Предложена физико-математическая модель роста пленки на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид», которая учитывает адсорбцию углеводородов на графеновых листах и характерные значения длины остывания пленки в параллельном и перпендикулярном направлениях к вектору скорости кристаллизации и подтверждает достоверность полученных экспериментальных результатов по измерению скорости роста пленки.

Практическая значимость работы. Понимание механизмов роста микрогетерофазного состояния на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанофлюид» играет ключевую роль в разработке технологии вытеснения нефти графеновым нанофлюидом.

Эффект перегрева границы раздела позволяет управлять как скоростью, так и направлением роста графеновых пленок, например, за счет локального разогрева. Поэтому результаты работы могут способствовать созданию новой технологии нанесения графеновых пленок с управляемой геометрией и структурой.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методик исследования, согласованностью экспериментальных результатов, полученных на оригинальной установке, и на серийной лабораторной установке по исследованию фильтрационно-емкостных свойств кернов по стандартной методике.

Согласованность результатов численного расчета на основе известного метода молекулярной механики взаимодействия графеновых наночастиц с

молекулами углеводорода, и полученных экспериментальных результатов на оригинальной установке по изучению скорости роста пленки от температуры, а также физико-математической модели, подтверждающей достоверность полученных экспериментальных результатов по скорости роста пленки.

Результаты, представленные в диссертационной работе Р. Ф. Сафаргалиева, прошли апробацию на девяти всероссийских и международных конференциях и опубликованы в 14 печатных изданиях, 6 из которых в научных статьях, входящих в перечень ВАК (4 являются статьями в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus).

Соответствие автореферата содержанию диссертации. Автореферат достаточно ясно, полно и правильно отражает структуру, основные результаты и выводы диссертации.

Замечания по диссертации и автореферату.

1. Работа написана технически грамотным языком, при этом имеются опечатки и неточности в определении терминов.
2. В главе 2 приведен рисунок 2.11 лабораторной установки и ее описание, почему применяли два отдельных датчика давления, а не один дифференциальный манометр, известный факт, что у таких манометров выше чувствительность и ниже погрешность по сравнению с датчиками давления?
3. Модификация свойств наножидкости зависит от взаимодействия всех компонентов: наночастиц молекул базовой жидкости и молекул ПАВ. В работе не показано изменение межфазного натяжения между компонентами наножидкости и краевого угла смачивания, как изменяются данные параметры?
4. В методике синтеза автор указывает, что наножидкость синтезируется в воде, почему не рассматривается наличие воды в процессе формирования пленки?
5. Автор пишет, что используемая графеновая наножидкость является метастабильной жидкостью, в таких системах наблюдался гистерезис, фиксировали ли его в работе?
6. Как меняется характер вытеснения от размера наночастиц и скорости вытеснения?

Приведенные мной замечания не носят принципиального характера и могут рассматриваться как рекомендации к дальнейшим исследованиям соискателя.

Заключение. Диссертационная работа Сафаргалиева Руслана Фаридовича «Термодинамические условия устойчивости границы раздела «углеводород-графеновый нанофлюид»» соответствует пунктам 9-14 Постановления Правительства РФ 842 от 24 сентября 2013г. «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями и дополнениями №335 от 30 июля 2014г., 21 апреля, 2 августа 2016 г. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Доктор химических наук, профессор
заслуженный деятель науки РФ,
главный научный сотрудник
лаборатории синтеза кластерных
соединений и материалов

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им.
А. В. Николаева

Сибирского отделения Российской
академии наук (ИНХ СО РАН)

Проспект Академика Лаврентьева, 3,
Новосибирск, 630090

Тел: +7 913-933-38-73 электронная
почта: fed@niic.nsc.ru

В. Е. Федоров
4.12.2023

Подпись Федорова В.Е. заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н.



Герасько О.А.