

Вх. №1/23
от 21.11.23

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

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 Сафаргалиева Р.Ф. посвящена изучению процессов взаимодействия графеновых наножидкостей на водной основе и жидких углеводородов, в частности, нефти, с образованием переходной наноструктурированной пленки, возникающей в результате фазового перехода первого рода на пограничной области двух несмешивающихся жидкостей.

Графеноподобные наночастицы являются уникальными двумерными системами, которые сочетают в себе свойства молекул и кристалла. Графеноподобные наносистемы отличаются разнообразием свойств, напрямую зависящих от их структуры. По этой причине за относительно малый промежуток времени технологии, основанные на применении графеновых материалов, достигли промышленных масштабов. Графеновые материалы применяются в энергетике, а также в электронной, химической и сельскохозяйственной промышленности. Не исключением стала и нефтедобывающая промышленность. Ежегодно в периодических изданиях появляется более пятисот работ, посвященных применению графеноподобных наносистем в методах увеличения нефтеотдачи. В некоторых показано существенное увеличение объема довытесненной нефти по сравнению с водой. Большая часть работ носит прикладной характер, не раскрывая механизмов данного явления. Поэтому актуальными становятся фундаментальные исследования процессов взаимодействия графеновых наночастиц с компонентами нефти как гидродинамическими, так и теплофизическими методами, что и пытается осветить автор данного диссертационного исследования.

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

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, приведенные сведения об апробации работ, структуре и объеме диссертации.

В **первой** главе диссертации представлен обзор литературы по теме исследования. Автором рассмотрены методы воздействия на пласты, выделены достоинства и недостатки их применения, проанализированы экспериментальные и теоретические работы, в которых приведены исследования формирования неустойчивости фронта вытеснения нефти. Проведен анализ применения различных наноструктур от оксидов металлов до углеродных наночастиц, в частности, графена.

Во **второй** главе описаны применяемые в работе материалы и методики. В качестве вытесняющего агента была использована графеновая наножидкость на водной основе, синтезированная автором работы. В качестве нефти была взята подготовленная нефть с вязкостью $\eta = 4.08$ мПа·с и плотностью $\rho = 838$ кг/м³. Для оценки эффективности вытесняющей способности наножидкости автором была изготовлена экспериментальная установка, состоящая из радиальной ячейки Хеле-Шоу и системы подачи графеновой наножидкости. Для подтверждения данных, полученных при вытеснении в ячейке Хеле-Шоу, автор провел фильтрационный эксперимент на промышленной лабораторной установке ПИК ОФМ/ЭП-3. В опытах использовалось три образца керна диаметром 30

мм и высотой 30 мм с проницаемостью $K = 53.4; 35.3; 28.0$ мД и объемом пор $V_{por} = 3.170; 3.381; 3.976$ см³. Вытеснение проводилось при концентрациях 0.002, 0.004 и 0.006 г/л графеновых наночастиц в воде.

Изучение процессов, происходящих на границе раздела «углеводород-графеновый нанофлюид» проводилось на установке, изготовленной автором. Установка состоит из кюветы, подключенной к жидкостному термостату, видеомикроскопа и тепловизионной камерой FLIR X6400sc (Teledyne FLIR, США).

Описана методика проведения компьютерного моделирования взаимодействия углеводородов с графеновым листом методом молекулярной механики ММ+. Подробно приводится описание самого метода молекулярной механики ММ+ и методики моделирования с описанием всех этапов и молекулярных моделей.

В **третьей** главе представлены результаты экспериментального исследования формирования неустойчивости фронта вытеснения при фильтрации наножидкости и воды через ячейку, заполненную нефтью. Установлено, что при вытеснении графеновой наножидкостью критическое давление прорыва фронта составило 60 кПа, водой - 10 кПа. По результатам фильтрационных экспериментов на карбонатных ядрах показано увеличение объема вытесненной нефти графеновым нанофлюидом на 19 % по сравнению с моделью пластовой воды при концентрации наночастиц 0.006 г/л. Дополнительно установлено снижение доли воды в объеме вытесненной нефти.

По результатам исследования процессов, происходящих на границе раздела «углеводород-графеновый нанофлюид», установлено образование тонкой пленки, структура и скорость роста которой зависит от температуры. При температурах от 0 до 10 °С установлена низкая скорость роста, пленка обладает фрактальной структурой. При температурах 10-60 °С наблюдается быстрая скорость роста пленки. При таком режиме роста пленка обладает однородной структурой. Также при высокой скорости роста пленки наблюдается локальный перегрев границы раздела.

Выполнен рентгеноструктурный анализ пленки, на основе которого определены ее структурные параметры.

Также в данной главе автором представлены результат компьютерного моделирования взаимодействия углеводородных молекул и графенового листа. По результатам моделирования установлено, что оптимальным является вертикальное расположение углеводородов в кластере. Определено, что с ростом длины углеводородной молекулы и количества молекул в структуре удельная энергия становится ниже. Результаты моделирования согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа.

В **четвертой** главе предложена математическая модель роста пленки на границе раздела с учетом теплофизических процессов. Уравнение 4.1, описывающее скорость кристаллизации аморфного материала, согласуется с результатами измерения скорости роста пленки в исследовании автора при подстановке в формулу коэффициентов, описывающих параметры графенового нанофлюида (температура разрушения пленки, энергия активации, энтальпия) для построения теоретической кривой. Уравнения 4.2–4.5 учитывают различный теплоотвод от границы раздела, условия теплового баланса на фронте. Автором предложено решение уравнения кристаллизации и теплообмена на границе в безразмерном виде, показанное графически на рисунке 4.6. При различном теплоотводе возможно пересечение графика либо в одной точке - тогда наблюдается низкая скорость роста и фрактальная пленка, либо в нескольких, что соответствует высокой скорости роста и однородной пленке. Таким образом, автор установил управляющий параметр скорости роста – теплоотвод от границы раздела «углеводород-графеновый нанофлюид».

В заключении рукописи приведены выводы по результатам диссертационного исследования.

Научная новизна. В представленной к защите диссертации в качестве основных научных результатов можно выделить следующее:

1) Впервые показано, что в процессе вытеснения углеводородов (как отдельных видов, так и нефти) графеновым нанодисперсией 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, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.

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

3) Выделен управляющий параметр скорости роста пленки на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанодисперсия» – это конечная скорость теплоотвода от границы раздела сред. Экспериментально определены два режима роста пленки: а) при быстром теплоотводе 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 без образования фрактала.

4) Предложена математическая модель роста пленки на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанодисперсия», 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.

Научная и практическая значимость работы. Понимание механизмов роста микрогетерофазного состояния на границе раздела «углеводородная жидкость-графеновый нанодисперсия» играет ключевую роль в разработке технологии вытеснения нефти графеновым нанодисперсией. 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 применением современных методик исследования, согласованностью экспериментальных результатов, полученных на оригинальной установке, и на серийной лабораторной установке по исследованию фильтрационно-емкостных свойств кернов по стандартной методике. Наблюдается совпадение результатов численного расчета взаимодействия графеновых наночастиц с молекулами углеводорода хорошо апробированным методом молекулярной механики и полученных экспериментальных результатов на оригинальной установке по изучению скорости роста пленки от температуры, а также математической модели, подтверждающей достоверность полученных экспериментальных результатов по скорости роста пленки.

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

Замечания по диссертации и автореферату

1. Из работы непонятен выбор метода молекулярно-механического моделирования ММ+.
2. Почему в качестве модели при моделировании выбраны н-алканы, а не другие углеводороды?
3. Так как рассмотрена система, в которую входит графеновая наножидкость на водной основе, то при моделировании взаимодействия углеводородных молекул и графенового листа необходим учет взаимодействия с молекулами воды, что в работе не учтено.
4. На странице 54 допущено использование неверного термина «... молекулярные модели, включающие от 4 до 16 атомов (рис. 2.17).», хотя на рисунке указывается 16 молекул н-октана.

Заключение. Диссертационная работа Сафаргалиева Руслана Фаридовича «Термодинамические условия устойчивости границы раздела «углеводород-графеновый нанофлюид»» соответствует требованиям пунктов 9–14 Постановления Правительства РФ 842 от 24 сентября 2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями и дополнениями №355 от 30 июля 2014 г., 21 апреля, 2 августа 2016 г. Автор диссертации достоин присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Кандидат физико-математических наук
по специальности 01.04.07 физика
конденсированного состояния,
доцент кафедры физики конденсированного
состояния ФГБОУ ВО
"Челябинский государственный
университет"

Грешняков В.А.
03.11.2023

Почтовый адрес: 454001, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д.129
номер телефона: +7 (351) 799-71-17 (внут.тел. 73-59)
e-mail: greshnyakov@csu.ru

Я, Грешняков Владимир Андреевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Сафаргалиева Руслана Фаридовича «Термодинамические условия устойчивости границы раздела «углеводород-графеновый нанофлюид»», и их дальнейшую обработку

Подпись Грешнякова Владимира Андреевича заверяю:

Специалист по кадрам

В.И.Акутина

