

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора **Котляра Владимира Дмитриевича** на диссертационную работу **Чумакова Андрея Алексеевича** на тему: «**Технология алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения**», представленную к защите на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Для отзыва были представлены:

- диссертационная работа, состоящая из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, содержащего 240 наименований, 6 приложений; объем работы 220 страниц машинописного текста с 69 таблицами и 52 рисунками;
- автореферат диссертации на 20 страницах.

Актуальность темы диссертационной работы

В России горизонтальное бурение с гидравлическим разрывом пласта широко используется для добычи нефти. В начале бурение осуществляется вертикально до 3000 метров, затем снаряд направляют параллельно горизонту и производят гидроразрыв нефтеносного пласта. При этом методе образуется большое количество буровых шламов (примерно 0,4 м³ на каждый метр скважины), которые хранятся в шламбассейнах. Использование бурового шлама для синтеза алюмосиликатных пропантов решает несколько проблем: переработка бурового шлама уменьшает загрязнение окружающей среды; сохраняются природные материалы, используемые в производстве пропантов; снижается стоимость пропантов за счёт использования техногенных отходов в качестве сырья. Эта технология актуальна для нефтедобывающей отрасли и производства керамических материалов.

Тема диссертации Чумакова А. А. **актуальна**, так как предлагается переработка буровых шламов с использованием их в технологии расклинивающих материалов, например, алюмосиликатных пропантов, что снизит загрязнение окружающей среды.

Общая характеристика работы

Во введении соискателем обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена степень разработанности данной темы, сформулированы цель и задачи работы, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология, методы и объекты исследования, определены положения, выносимые на защиту, показана достоверность

результатов исследований, опытно-промышленная апробация результатов исследований.

В первой главе проанализировано использование расклинивающих материалов (пропантов) в нефтедобывающей отрасли. Изучены их виды и свойства, а также мировые и российские разработки составов пропантов. Рассмотрены теоретические сведения о получении пропантов из техногенных отходов.

Во второй главе описаны объекты исследований и методики для изучения физико-химических и физико-механических свойств синтезированных на основе буровых шламов алюмосиликатных пропантов.

Идея создания ресурсосберегающей технологии производства алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама возникла из-за проблем, связанных с загрязнением окружающей среды техногенными отходами и использованием дорогостоящего сырья (бокситов, каолинитов и т. д.) в стандартных технологиях производства пропантов.

В третьей главе представлены результаты исследований физико-химических, радиологических и технологических характеристик буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений. Буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения может использоваться в производстве алюмосиликатных пропантов, так как его фазовый состав включает β -кварц, кварц (SiO_2), каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и барит (BaSO_4).

Кроме этого, результатом исследований в данной главе стал состав, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК (сверх 100) – 5, порошок фторида натрия (сверх 100) – 4, который в дальнейшем будет обеспечивать повышенные качественные характеристики синтезированных алюмосиликатных пропантов.

В четвёртой главе соискатель приводит результаты физико-химических исследований промежуточных составов. Определено влияние новообразованных фаз на прочностные характеристики синтезированного материала. Разработана лабораторная технология алюмосиликатных пропантов. Проведены испытания опытной партии гранул по ГОСТ Р 51761-2013.

В пятой главе описана разработка промышленной технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского месторождения. Апробация результатов прошла в ООО НПП «Ростовская буровая компания». Получены акт о возможности использования пропантов при разработке Леоновского газоконденсатного месторождения и регламент на технологию. Проведены экономические расчёты.

В **заключении** представлены обобщенные выводы диссертационного исследования, рекомендации и перспективы дальнейших исследований. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения, выводы и рекомендации сформулированы на основании полученных экспериментальных результатов с использованием современных оригинальных и традиционных методов исследования, не противоречат результатам изысканий других авторов и согласуются с научными представлениями в области синтеза алюмосиликатных пропантов.

Новизна научных положений, выводов и рекомендации диссертационной работы заключается в следующем:

- автор выявил основные закономерности синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама (не менее 80 мас. %). Упрочняющая и легкоплавкая добавки (технический глинозём и стеклобой) влияют на температурно-временные параметры синтеза, структуру и прочность материалов. Введение оксида алюминия (1-6 мас. %) и стеклобоя (10-30 мас. %) снижает температуру синтеза с 1300 до 1100 °С. Это приводит к образованию кристаллов первичного муллита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (12,0–15,0 мкм), формированию и росту кристаллов волластонита (13,0–15,0 мкм) и появлению стеклофазы (до 31 %). Начинается рекристаллизация вторичного муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (15,0-18,0 мкм). Прочность пропантов повышается до 43,5 МПа;

- введение легкоплавкой добавки фторида натрия (1-4 мас. %) в состав смеси приводит к повышению количества расплава до 44 %. Это интенсифицирует рекристаллизацию и рост из него игольчатых кристаллов вторичного муллита размером 25,0–75,0 мкм. Вместе с кристаллами волластонита (20,0-80,0 мкм) они создают армированный алюмосиликатный каркас. Структура материала – муллитово-волластонитовая стеклокристаллическая. Соотношение кристаллической и стекловидной фаз – 56:44, содержание муллита – 23,5 %. Прочность синтезируемого материала повышается до 73,6 МПа;

- показано, что повышение количества добавки плавня NaF от 4,0 до 4,5 мас. % приводит при обжиге к повышению количества расплава, растворению в нём кристаллов волластонита, муллита, кварца и соответственному повышению содержания стеклофазы (до 51 %), при этом соотношение кристаллической и стекловидной фаз составляет 49:51, что приводит к формированию пор закрытого типа размером 20-70 мкм и вспениванию пропанта за счёт невозможности улетучивания газов, образовавшихся в результате разложения органических, карбонатных и сульфатных примесей.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Сформулированы теоретические представления о принципах разработки технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама, модифицированного добавками стеклобоя, технического глинозёма и фторида натрия, заключающиеся в разработке стадий подготовки сырья (очистка, дробление, помол) и стадий синтеза гранул алюмосиликатных пропантов (смешение компонентов, грануляция, обжиг при заданном температурно-временном интервале, рассев по фракциям).

2. Дополнены теоретические представления о процессах структуро- и фазообразования алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама, модифицированного добавками стеклобоя, технического глинозёма и фторида натрия, заключающихся в образовании кристаллов первичного муллита и волластонита при введении в состав сырьевой смеси технического глинозёма и постепенной рекристаллизации из расплава кристаллов вторичного муллита с последующим их ростом и образованием прочного алюмосиликатного каркаса совместно с кристаллами волластонита.

3. Разработан оптимальный состав для синтеза алюмосиликатных пропантов, впервые содержащий более 80 мас. % бурового шлама, мас. %: буровой шлам Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 83, стеклобой марки БТ-1 – 17, технический глинозем марки ГК – 5 (сверх 100), порошок фторида натрия – 4 (сверх 100).

4. Разработана ресурсосберегающая технология алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама и стеклобоя марки БТ-1 с добавками технического глинозёма и фторида натрия. Обжиг проходит 20 минут при температуре 1100 °С. Получаемые пропанты обладают улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками: фракция – 12/18 (96,2 %), насыпная плотность – 1740 кг/м³, сопротивление при раздавливании – 20,2 %. Растворимость в смеси соляной и фтороводородистой кислот – 2,6 %, в соляной кислоте – 0,4 %. Округлость/сферичность – 0,8/0,9.

5. Показано положительное влияние барита (BaSO₄) на повышение в 2,5 раза химической стойкости синтезируемых пропантов к соляной кислоте, добавляемой в качестве ингибирующей добавки к буровым растворам (растворимость 0,4 % в сравнении с требованием по ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» – 1,0 %).

6. Совместно с ООО НПП «Ростовская буровая компания» разработан и утверждён технологический регламент на ресурсосберегающую технологию синтеза алюмосиликатных пропантов. Технология основана на использовании бурового шлама и модифицирующих добавок и включает: сушку при 105 °С, дробление до размера частиц 25–30 мм (буровой шлам) и 10–15 мм (стеклобой),

тонкий помол до размера частиц менее 0,25 мм, смешивание компонентов, грануляцию, рассев полученных гранул по фракциям, обсыпку гранул тонкодисперсным каолином, обжиг во вращающейся печи при температуре 1100 °С в течение 20 минут и итоговый рассев по фракциям.

Достоверность результатов подтверждается большим объёмом экспериментов с использованием современных методов исследования, как стандартных, так и специально разработанных. Выводы и заключение основаны на значительном количестве проведённых исследований и соответствуют современному уровню знаний в данной области науки, что отражено в публикациях других учёных.

Результаты диссертации опубликованы в 19 научных работах, в том числе 4 – в российских журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России; 4 – в иных изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science. Получен патент на изобретение РФ. Перечень публикаций и докладов на конференциях показывают, что научная общественность достаточно широко ознакомлена с результатами исследований автора.

Однако не смотря, на общую положительную оценку работы по тексту диссертации и автореферата имеются следующие замечания.

1. В первом пункте научной новизны автор указывает, что введение оксида алюминия и стеклобоя приводит к снижению температуры синтеза с 1300 до 1100 °С, образованию кристаллов первичного муллита, формированию и росту кристаллов волластонита «и повышению прочности пропантов до 43,5 МПа». Здесь скорее всего идёт речь о повышении прочности керамического черепка (керамического камня), а не собственно пропантов. И по ГОСТ 51761-2013 определяется не прочность пропантов, а сопротивление раздавливанию.

2. Автор в теоретической и практической значимости работ приводит краткое описание разработанной им технологии получения пропантов на основе буровых шламов, где одним из этапов технологического процесса является тонкий помол бурового шлама и стеклобоя до размера частиц 0,25 мм. Данная формулировка не совсем точно отражает суть процесса. Наверное, автор имел в виду помол до фракции менее 0,25 мм или можно было написать до фракции 0-0,25 мм. Указанная автором формулировка требует пояснения.

3. В таблице 2.1 автор приводит усреднённый химический состав буровых шламов Краснодарского края, которые он использовал в своих исследованиях, где указывается, что содержание оксида бария может изменяться от 1,0 до 16,0 %, а содержание оксида серы от 2,0 до 12,5 %. В осадочных толщах юга России (песчаники, алевролиты, аргиллиты, известняки и др.) данные элементы не содержатся в указанных количествах. Это большие количества данных оксидов,

которые существенно влияют на свойства получаемых материалов. Автору желательно было дать пояснения за счёт чего в буровых шламах может содержаться соединения бария и серы в указанных количествах.

4. В главе 3.1.1 на странице 35 автор пишет, что «как следует из таблицы 3.1, содержание оксида алюминия в буровых шламах не превышает 11,0 мас. %. В то же время, для сырьевых смесей, используемых при производстве пропантов, минимальное содержание оксида алюминия должно составлять 15,0 мас. % (таблица 1.1 в главе 1 диссертации)». Согласно ГОСТ 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» массовая доля оксида алюминия в пропантах должна быть не менее 50 %. Автору следовало дать пояснения по этому вопросу.

5. Не совсем понятна форма представления результатов определения фракционного анализа выбранных буровых шламов (стр. 38 таблица 3.3). Автор пишет «Основываясь на результатах таблицы 3.3, видно, что в выбранных буровых шламах преобладающей является глинистая фракция, которая составляет для бурового шлама Морозовского нефтяного месторождения 96,61 мас. %, а для бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения – 97,28 мас. %. Глинистая фракция представлена в основном каолинитом и в малых долях монтмориллонитом, которые являются слагающими в пластах выбранных нефтяных месторождений». Однако данные таблицы 3.3. говорят о том, что глинистой фракции в буровых шламах около 14 %. Также эти данные не совпадают с данными, указанными на страницах 41 и 42 по составу шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения. Требуется пояснение.

6. На странице 60 автор выбирает из трёх вариантов (25; 30 и 35 минут) оптимальное время выдержки при обжиге образцов 30 минут и обосновывает это тем, что «При данном времени выдержки процессы силикатообразования протекают в полном объеме, что позволяет при дальнейших исследованиях использовать именно данное время выдержки. Подбор оптимальной температуры (скорости нагрева печи) производился уже с фиксированным и выявленным выше временем выдержки (30 мин)». Однако автор не указывает даже кратко в чём же заключаются «процессы силикатообразования в полном объёме».

7. По тексту диссертации встречаются опечатки и некорректные формулировки. К примеру: стр. 55, подпись к рисунку 3.6 «Зависимость изменения массы образцов буровых шламов от длительности сушки до формовочной массы»; стр. 78 «Для повышения качества спекания сырьевых смесей необходимо подобрать добавки-плавни, у которых температура плавления меньше 1100 °С»; стр. 79 «Введение в состав сырьевых смесей едкого натра увеличивает формовочную способность, так как NaOH вводится не в виде порошка, а в виде суспензии, разбавленной водой, в количестве 5,0 мас. %».

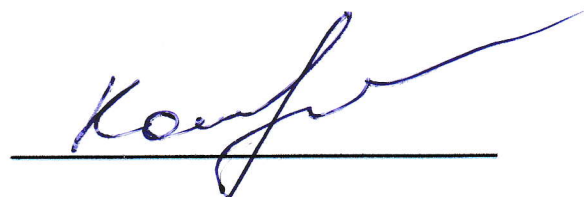
**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным
Положением о присуждении учёных степеней**

Диссертация **Чумакова Андрея Алексеевича** является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, в которой содержится **решение научной задачи**, заключающееся в установлении закономерностей синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения с использованием различных модифицирующих добавок (порошок стекла, технический глинозём и фторид натрия).

Учитывая актуальность исследуемых вопросов, научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов, считаю, что диссертационная работа на тему: «Технология алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения» соответствует критериям (пп. 9–14) «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к работам на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор, Чумаков Андрей Алексеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (специальность 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»), профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы» ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

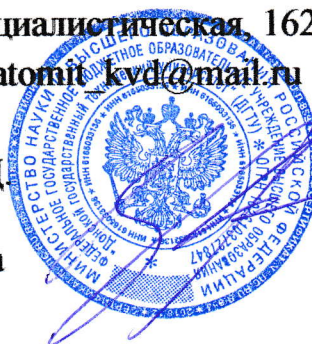


Котляр Владимир Дмитриевич
«01» ноября 2024 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет», 344022, г. Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая, 162
Тел. +7 (863) 201-90-57, e-mail: diatomit_kvd@mail.ru

Подпись и данные Котляра В.Д. подтверждаю.

Учёный секретарь Учёного совета



Анисимов Владимир
Николаевич