

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, доцента

Пучки Олега Владимировича

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

Актуальность диссертационной работы

В России добыча нефти производится горизонтальным бурением с применением гидравлического пласта. Бурение на глубину до 3000 м осуществляется вертикально, затем снаряд направляется параллельно горизонту и бурится нефтеносный пласт с последующим гидроразрывом. При выполнении горизонтального бурения под высоким давлением подаётся жидкость для гидроразрыва. При таком методе добычи образуется значительное количество техногенных отходов — буровых шламов (примерно 0,4 м³ на каждый метр пробуренной скважины). Их хранят в специально подготовленных шламбассейнах, которые занимают большие площади.

Использование бурового шлама для синтеза алюмосиликатных пропантов решает как технологические, так и экологические проблемы: переработка бурового шлама уменьшает загрязнение окружающей среды; сохраняются природные материалы, используемые в производстве пропантов; возможность установки синтеза пропантов непосредственно на месторождениях снижает логистические затраты и стоимость пропантов за счёт использования техногенных отходов в качестве сырья. Технология алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама актуальна для нефтедобывающей отрасли и производства керамических материалов.

В рамках тематики диссертационной работы были заключены и выполнены следующие контракты: соглашение с Российским научным фондом № 20-79-10142 «Разработка эффективной технологии синтеза алюмосиликатных пропантов с использованием отходов бурения нефтегазовых скважин Южного федерального округа» (2020-2023 гг.) и соглашение с Министерством образования и науки РФ № 075-15-2022-1111 (2022-2024 гг.).

Работа направлена на создание ресурсосберегающей технологии алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения

В связи с вышеизложенным актуальность диссертационной работы Чумакова Андрея Алексеевича достаточно обоснована и не вызывает сомнения.

Структура и содержание работы

Для отзыва предоставлена диссертационная работа, выполненная на 220 страницах машинописного текста, состоящая из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, содержащего 240 наименований, 6 приложений, 69 таблиц и 52 рисунков, а также автореферат диссертации на 20 страницах.

Во введении соискателем обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена степень разработанности данной темы, сформулированы цель и задачи работы, отмечена 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 проведен анализ использования расклинивающих материалов в нефтедобывающей отрасли. Проанализированы виды и свойства расклинивающих материалов (пропантов). Рассмотрены мировые и российские разработки составов алюмосиликатов. Изложены теоретические сведения в области синтеза гранул 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.

В главе использована актуализированная нормативная документация по методикам и методам испытаний пропантов и соответствия их параметров требованиям стандартов.

В третьей главе представлены результаты исследований по определению физико-химических, радиологических и технологических характеристик буровых шламов Морозовского и Восточно-Чумаковского нефтяных месторождений. Показана возможность использования бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения в производстве алюмосиликатных пропантов, в связи с наличием в его фазовом составе β -кварца, кварцита, каолинита и барита.

Соискателем на опытных образцах-кубиках был получен состав на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения и модифицирующих добавок (стеклобой, технический глинозем и фторид натрия), приводящий к получению синтезированного материала, обладающего повышенными качественными характеристиками.

В четвертой главе, автором приводятся результаты физико-химических исследований серии разработанных промежуточных составов и, на их основании, он определяет следующий оптимальный 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. Автор рекомендует данный состав для синтеза гранул алюмосиликатных пропантов, так как при данном содержании компонентов и соотношении кристаллической (волластонит и муллит) и аморфной фаз равном 56:44 обеспечиваются повышенные значения прочности (73,6 МПа) и плотности (2284 кг/м³) модельных образцов.

В данной главе соискатель разработал лабораторную технологию синтеза алюмосиликатных пропантов, получил опытную партию гранул и провел технологические исследования в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия». В результате получено, что алюмосиликатные пропанты на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения с модифицирующими добавками (стеклобой, технический глинозем и фторид натрия) обладают следующими технологическими 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 %, растворимость в соляной кислоте – 0,4 %, округлость/сферичность – 0,8/0,9. Полученные данные полностью соответствуют требованиям ГОСТ Р 51761-2013.

В пятой главе была разработана промышленная технология производства алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского месторождения с добавлением модифицирующих компонентов: стеклобоя, технического глинозёма и фторида натрия. Результаты исследований прошли апробацию в ООО НПП «Ростовская буровая компания» (г. Аксай, Ростовская область). Получен акт о возможности применения алюмосиликатных пропантов при разработке Леоновского газоконденсатного месторождения (Тарасовский район, Ростовская область), а также регламент на разработанную технологию от ООО НПП «Ростовская буровая компания». Проведены экономические расчёты для разработанной технологии и сравнение стоимости и характеристик, полученных пропантов с их аналогами, произведёнными по стандартной методике.

В заключении представлены общие выводы по результатам диссертационного исследования, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Автореферат полностью 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:

Соискателем установлены основные закономерности синтеза алюмосиликатных пропантов на основе отхода добычи нефти – бурового шлама (не менее 80 мас. %), заключающиеся в совместном влиянии упрочняющей и легкоплавкой добавок (технического глинозема и стеклобоя) на температурно-временные параметры синтеза, структуру и прочность синтезируемых материалов. Показано, что введение оксида алюминия (1-6 мас. %) и стеклобоя (10-30 мас. %) приводит к снижению температуры синтеза с 1300 до 1100 °С, 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), появлению стеклофазы (до 31 %) и началу рекристаллизации вторичного муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (15,0-18,0 мкм) и повышению прочности пропантов до 43,5 МПа.

Установлен механизм формирования муллито-волластонитовой стеклокристаллической структуры алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама при введении добавки фторида натрия в состав смеси (1-4 мас. %) и выявлено, что происходит повышение количества расплава (до 44 %), интенсификация рекристаллизации и рост из него игольчатых кристаллов вторичного муллита (25,0-75,0 мкм), создающих совместно с кристаллами волластонита (20,0-80,0 мкм) армированный алюмосиликатный каркас с соотношением кристаллической и стекловидной фаз 56:44 и содержанием муллита 23,5 %, что способствует повышению прочности синтезируемого материала до 73,6 МПа.

Автором теоретически доказано и практически подтверждено влияние легкоплавкой добавки плавня NaF в интервале от 4,0 до 4,5 мас. %, что приводит при обжиге к повышению количества расплава, растворению в нем кристаллов волластонита, муллита, кварца и соответственному повышению содержания стеклофазы (до 51 %), при этом соотношение кристаллической и стекловидной фаз составляет 49:51, а прочность гранул пропанта снижается до 41,2 МПа за счет формирования пор закрытого типа размером 20-70 мкм и вспенивания пропанта из-за невозможности улетучива-

ния 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 глинозема 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 глинозема и фторида натрия, заключающихся в образовании кристаллов первичного муллита и волластонита при введении в состав сырьевой смеси технического глинозема 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, модифицированные добавками технического глинозема и фторида натрия, включающая температурно-временные параметры обжига – 20 мин при 1100 °С и обеспечивающая получение пропантов с повышенными 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 %, растворимость 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» (г. Аксай,

Ростовская область, Россия) разработан и утвержден технологический регламент на ресурсосберегающую технологию синтеза алюмосиликатных пропантов. Технология основана на использовании бурового шлама и модифицирующих добавок и включает следующие стадии: сушка при 105 °С (буровой шлам и стеклобой); дробление до размера частиц 25–30 мм (буровой шлам) и 10–15 мм (стеклобой); тонкий помол до размера частиц 0,25 мм (буровой шлам и стеклобой); отвешивание компонентов в заданных пропорциях; смешение компонентов (буровой шлам, стеклобой, технический глинозём, фторид натрия); грануляция; рассев полученных гранул по фракциям; обсыпка гранул пропантов тонкодисперсным каолином; обжиг во вращающейся печи при температуре 1100 °С в течение 20 минут; итоговый рассев по фракциям.

Достоверность результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных методов исследований по определению свойств материалов, выполненных с привлечением современных методов исследования как стандартных, так и специально разработанных. Результаты, выводы и заключение основывались на достаточном количестве проведенных исследований, а также соответствием результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки представленным в публикациях других ученых.

При выполнении исследований применялось аттестованное высокотехнологичное оборудование, а работа производилась в рамках стандартных и специализированных методик. В работе широко использовались современные аналитические методы. Все главы диссертации завершаются логическими выводами, которые обобщены в разделе «Заключение». Полученные результаты не противоречат известным теоретическим положениям в области химической технологии силикатных материалов и результатам исследований других авторов. Следует отметить системный подход к изучению темы, что находит отражение в структуре работы, методологии и последовательности выполнения исследований. Результаты работы опубликованы в ряде рецензируемых научных изданий и хорошо согласуются с литературными данными.

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.

Диссертация подготовлена Чумаковым А.А. самостоятельно, автором разработаны состав и температурные режимы синтеза, исследованы физико-химические характеристики пропантов, рассчитаны технико-экономические

показатели производства, составлены нормативные документы на изготовление продукции. Содержание рукописи диссертации обладает внутренним единством и содержит новые научные результаты, выдвигаемые для публичной защиты. Работа имеет прикладной характер, о чем свидетельствуют акты апробации разработанной технологии.

При ознакомлении с материалами диссертационной работы Чумакова А.А. возникли *следующие вопросы и замечания*:

1. На стр. 24 автор утверждает, что глинозем придает прочность, а кремнезем – эластичность при формовании. Пояснения этого утверждения, в работе нет, есть только ссылка на источники литературы. Как влияют эти компоненты на состав смеси для получения пропантов автор не поясняет, хотя в дальнейшем их использует в поисковых экспериментах.

2. Не совсем понятно обоснование автором выбора выдержки 20 мин при обжиге гранул (стр. 137), т.к. из данных табл. 4.4 видно, что чем больше продолжительность выдержки (от 10 до 20 мин), тем выше прочность гранул. Автор не приводит каких-либо лимитирующих критериев, определяющих выбор температурно-временного режима обжига пропантов.

3. На рис. 3.17 автором приведена зависимость прочности алюмосиликатных пропантов от количества технического глинозема и температуры обжига. Так как в рукописи диссертации представлен нечеткий черно-белый рисунок, то однозначно определить и интерпретировать оптимальную область синтеза пропантов затруднительно.

4. Рис. 5.2-5.6 и 5.9 не несут смысловой нагрузки, так как на них представлено традиционно используемое оборудование для подготовки сырья: сушильный барабан, щековая дробилка, шаровая мельница, вибросито, тарельчатый смеситель и фотографии посещения месторождений Ростовской области.

5. При расчете себестоимости полученных пропантов (стр. 166), затраты на электроэнергию на тонну материала будут выше минимум на порядок, так как используется оборудование для подготовки сырья и обжига. Кроме того, автором в калькуляции не учтены расходы на топливо (газ).

6. В процессе подбора состава, пригодного для синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама, автором было установлено, что на прочность образцов оказывает влияние алюмосиликатный каркас и расплав. В работе понятие «алюмосиликатный каркас» и способ его формирования не раскрыт.

7. Автором неоднократно упоминается, что помимо разработки новых сложных месторождений пропанты могут использоваться для повышения дебита действующих, о чем свидетельствует акт апробации. Рекомендаций на

каких глубинах целесообразно использовать разработанный пропант, чтобы повысить дебит действующих скважин автор не приводит (технологический регламент представлен титульным листом).

8. Не совсем понятно (стр. 71), почему автор отказывается от использования котельного шлака Новочеркасской ГРЭС на основании того, что «...котельный шлак представляет собой аморфное вещество, то в процессе обжига происходит его плавление, которое постепенно начинает плавить частицы бурового шлама, что является недопустимым для алюмосиликатных пропантов, представляющих собой плотноспеченные гранулы». Однако, в дальнейшем, автор использует стеклобой в качестве аморфной фазы.

9. В диссертационной работе встречаются некоторые неточности и опечатки. К примеру, некорректное выражение (стр.70): «Внешний вид может судить о том, что в процессе обжига ...»; на стр. 72 автор ошибочно указывает температуру плавления глинозема - 2074 °С, а на стр. 118 указывает правильное значение - 2044 °С, встречаются повторы, объемные выводы и т.д.

10. На стр. 123. рис. 4.12 очень мелкие изображения, не видно величины разрешения снимков на фотографии электронной микроскопии гранул алюмосиликатных пропантов.

Следует отметить, что высказанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертации Чумакова А.А.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Диссертация **Чумакова Андрея Алексеевича** является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, в которой **решена научная задача**, заключающаяся в установлении закономерностей синтеза алюмосиликатных пропантов на основе бурового шлама Восточно-Чумаковского нефтяного месторождения с использованием различных модифицирующих добавок (порошок стекла, технический глинозем и фторид натрия) и **имеющая значение для развития** соответствующей отрасли знаний - химической технологии.

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 ученых

Е.И. Евтушенко