

ОТЗЫВ

на диссертацию, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук Симонова Ярослава Игоревича на тему «Влияние состава жидкой фазы на деформацию карбоната кальция по механизму рекристаллизационной ползучести» по специальности 1.4.10. – Коллоидная химия (химические науки)

Диссертационная работа Ярослава Игоревича Симонова посвящена выяснению наиболее эффективного механизма пластифицирования карбонатных пород – рекристаллизационной ползучести (РП), состоящей в растворении или пластификации напряженной кристаллической фазы, ее массопереносом по поровым каналам в места, свободные от напряжения, и повторной кристаллизацией, возможно, в иной кристаллической или поликристаллической форме. Научно обоснованное использование деталей механизма этого явления несомненно актуально для разработки методов повышения эффективности нефтеотдачи, в частности, по технологии гидроразрыва пласта, так как карбонатные резервуары являются коллекторами углеводородов.

Поверхностная активность водных растворов по отношению к карбонатам обуславливает существование непрерывной сети пронизывающих породу жидких прослоек, в которых происходит растворение твердого материала под напряжением, его диффузионный перенос и отложение в порах. Задача работы состояла в выяснении влияния состава водных растворов на каждую из стадий РП и в количественной оценке этого влияния на скорость эволюции пористой структуры. Лабораторное моделирование РП, примененное в работе, включало переход от описания элементарного процесса деформации на индивидуальном напряженном контакте к описанию компактирования системы с множественными контактами.

На первом этапе устанавливался механизм действия входящих в состав раствора добавок на отдельные стадии процесса деформации.

Параметры, необходимые для расчета, были получены автором на основе многочисленных физико-химических экспериментов, включающих определение адсорбции, скорости растворения, межфазной энергии, с применением таких методов исследования, как оптическая и электронная микроскопия, РФА, динамическое светорассеяние, седиментационный анализ.

На втором этапе выведенные уравнения были использованы для оценки скоростей деформации системы с множественными межзеренными контактами. В результате такого подхода была построена модель, которая позволила получить количественную оценку скорости РП при компактировании порошков. Справедливость полученных уравнений, учитывающих физико-химические параметры, характеризующие взаимодействие поровой жидкости с твердой матрицей, доказана совпадением расчетных и экспериментальных результатов, что **подтверждает обоснованность предложенного подхода.**

Работа состоит из введения, 3 глав и заключения; ее объем составляет 123 страницы, 55 рисунков, 9 таблиц и список литературы из 165 наименований.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и перечислены задачи исследования; кратко показана степень разработанности темы. Сформулирована научная новизна и практическая значимость работы, а также приведен перечень выносимых на защиту результатов.

Глава 1 посвящена обзору литературы, касающейся условиям пластифицирования твердых тел в присутствии адсорбционно-активных сред. Основное внимание уделено работам, в которых излагаются современные представления о механизмах рекристаллизационной ползучести и приводятся немногочисленные присутствующие в литературе данные о влиянии состава жидких сред на скорость РП.

В Главе 2 описаны объекты и методы исследования. В качестве адсорбционно активных добавок использовались растворы различных концентраций оксиэтилидендифосфоновой кислоты, нитрилотриуксусной кислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты, хлористого N-цетилпиридиния и гумата кальция Сахалинского в насыщенном водном растворе карбоната кальция. Также использовались растворы хлорида магния в насыщенном водном растворе карбоната кальция

Помимо традиционных методов исследования морфологии и размеров частиц порошков, проводились оценки межфазного взаимодействия на границе раздела твердое тело – жидкость посредством измерения краевых углов, межфазной энергии, адсорбции (в том числе методом радиоактивных индикаторов). Наиболее подробно изложены методы механических испытаний, широко используемые автором: пенетрации путем вдавливания сферического индентора и компактирование порошков в цилиндрической матрице.

Результаты экспериментов и их обсуждение приведены в Главе 3. Прежде всего, следует отметить оценку влияния вводимых в раствор добавок на скорость растворения монокристаллов CaCO_3 . Именно эти данные позволяют прогнозировать массоперенос сформировавшихся растворов. Жалко, что автор диссертации не измерил вязкости, во-первых, водных растворов добавок, а, во-вторых, их же с наличием растворенного карбоната кальция.

Наиболее значимым результатом представляется разработанная автором модель, на основе которой возможно прогнозировать скорость компактирования порошков, деформирующихся в режиме рекристаллизационной ползучести в присутствии водных растворов различного состава. Этот результат получен на основании выявленной закономерности влияния водных растворов адсорбционно-активных

добавок на скорость деформации под действием приложенного напряжения в ходе механических испытаний кальцита.

К относящемуся к научно значимому результату следует отнести и определение влияния вводимых в маточный раствор добавок на размеры, дзета-потенциал, морфологию и полиморфные модификации образующихся кристаллов карбоната кальция, а также оцененные изотермы адсорбции рассматриваемых синтетических и природных добавок на поверхности карбоната кальция различной морфологии. Это было невозможно сделать без оценки межфазной энергии на границе раздела кальцит - водные растворы при адсорбции хелатирующих агентов.

На основе впервые полученных экспериментальных данных построена модель, позволяющая провести количественную оценку скорости рекристаллизационной ползучести с помощью уравнений, учитывающих соотношение скоростей элементарных процессов (растворение, диффузионный массоперенос и осаждение).

С этой точки зрения наиболее интересны добавки солей магния и хелатирующих агентов. Относительно солей магния показано, что при относительно высоких концентрациях Mg^{2+} ($>10^{-4}M$) наблюдается повышение растворимости богатой магнием кальцитовой поверхностной фазы, что вызывает уменьшение пересыщения раствора и, как следствие, понижение темпов роста и растворимости.

В случае таких агентов, как оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФ) в количестве 10^{-9} - $10^{-2}M$, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) - 10^{-8} - $10^{-3}M$, нитрилотриуксусная кислота (Трилон А) - 10^{-8} - $10^{-3}M$, показано, что чем больше константа устойчивости комплекса по сравнению с адсорбционной константой, тем более данный хелатирующий агент склонен ускорять деформацию за счет увеличения растворимости карбоната кальция. Рекордсменом здесь является ЭДТА.

В этой главе показана адекватность экспериментальных и расчетных результатов, что **подтверждает достоверность научных выводов** автора.

Отдельную важную часть работы составляет оценка влияния оксиэтилидендифосфоновой и нитрилотриуксусной кислот на рост кристаллов карбоната кальция, получаемого по модельной реакции нитрата кальция и карбоната натрия. Автором было обнаружено увеличение дисперсности осаждаемого карбоната кальция с ростом концентрации хелатанта, причем с помощью РФА было выявлено, что, начиная с концентрации 3М, ОЭДФ стабилизирует менее устойчивые кристаллические модификации - арагонит и ватерит, вплоть до полного исчезновения кальцитовой фазы при концентрации хелатанта, равной 10^{-2} М. При этом карбонат кальция образовывал устойчивую гелеобразную структуру.

Прямое измерение адсорбции нитрилотриуксусной кислоты с введенной в нее тритиевой меткой из водных растворов на синтезированном кальците позволило рассчитать степень заполнения поверхности, исходя из величины посадочной площадки молекулы НТА, равной $1,15 \text{ нм}^2$.

Завершается работа исследованием адсорбционной активности на кальците катионных ПАВ и гуминовых кислот. В первом случае зарегистрировано формирование двойного электрического слоя, а во втором эффективность влияния на деформацию в результате рекристаллизационной ползучести зависит от pH.

В Заключении излагаются основные результаты работы и выводы.

В целом, научная новизна, достоверность результатов, а также их теоретическая и практическая значимость не подлежат сомнению. Результаты работы опубликованы в семи рецензируемых научных изданиях, из них 5 в высокорейтинговых, что дополнительно подтверждает **актуальность исследований и достоверность сделанных выводов**.

Вместе с тем, при прочтении диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Автор не убедил меня в какой-то закономерности или, скорее, определяющей идеи в плане выбора агентов поровой жидкости, влияющих на рекристаллизационную ползучесть. Это касается и соли магния, и хелатирующих агентов, включая гуминовые кислоты.

2. В этой связи возникает вопрос о выборе минерала для выполнения исследований. Процесс рекристаллизационной ползучести уникален и проявляется только для кальцита или такое развитие деформации при определенном напряжении типично и для других минералов?

3. Жаль, что интересная часть работы, касающаяся выяснения реологических свойств гелеобразной структуры, образованной частицами, представляющими нестабильные модификации карбоната кальция (ватерита и арагонита), вообще не упоминается в работе.

4. Как утверждается в диссертации, процесс рекристаллизационной ползучести представлен тремя стадиями: растворением, диффузионным переносом и осаждением. В результате проделанных экспериментов остается невыясненным вопрос, какая стадия является лимитирующей при реализации граничного режима? Растворение или осаждение? По этому поводу автор высказывает лишь предположения, пока ничем не обоснованные.

5. В заключение обсуждения возникает вопрос, а может ли данный подход на основе рекристаллизационной ползучести быть использован для гидроразрыва пласта и превращения тонкодисперсной поровой структуры в объемную магистраль, используемую для заполнения её нефтью с формированием обратных эмульсий?

Приведенные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к

работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.10. – Коллоидная химия (химические науки) (пункты 16, 17, 18), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Симонов Ярослав Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10. – Коллоидная химия (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, член-корреспондент Российской академии наук, руководитель научного направления «Реология полимеров и формирование волокон» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)»

Куличихин Валерий Григорьевич

(подпись)

16.06.2025

(дата)

Контактные данные:

тел.: +7(495)-952-59-27*235, e-mail: @ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

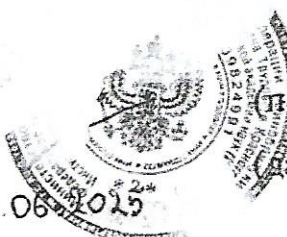
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской
академии наук (ИНХС РАН)

Тел.: +7(495)-633-85-20, +7(495)-954-22-92; e-mail: director@ips.ac.ru

Подпись руководителя научного направления «Реология полимеров и
формование волокон» ИФХЭ РАН, д. х. н., чл.-корр. РАН Куличихина В.Г.
заверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН

Костина Ю.В.


(подпись)
(дата)
16.06.2025