

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Ярмоли Тетяни Володимирівни «Основи технології переробки високов'язких високосірчистих нафт Яблунівського родовища України», подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія

1. Актуальність теми дисертації. На сьогоднішній день, через постійне виснаження запасів легких, малов'язких нафт, введення в розробку родовищ важковидобувних запасів, а саме високов'язких нафт і природніх бітумів, набуває все більш важливого значення. За оцінками фахівців запаси важких нафт значно перевищують запаси легких і малов'язких нафт, вони складають від 650 млрд. т. до 1 трлн. т. Запаси важких нафт в п'ять разів перевищують об'єм залишкових запасів нафт малої та середньої в'язкості, вони складають лише 162,3 млрд т.

Такі родовища нафт, здебільшого, характеризуються високою концентрацією металів та сірчистих сполук, високою густиною та в'язкістю, мають підвищену коксівність, зумовленими великим вмістом асфальтенів і смол. За рахунок того, що в таких нафтах є досить високий вміст смолисто-асфальтенових вуглеводнів ці нафти надзвичайно складно зневоднити. Також ці нафти можуть викликати корозію нафтозаводського обладнання, що в свою чергу може спричинити аварійну зупинку всього нафтопереробного заводу. За традиційними технологіями видобуток таких важких високов'язких нафт призводить до низької нафтовіддачі і втрати цінних попутних компонентів, що в свою чергу обертається недоотриманим прибутком і завдає шкоди екології. Іноді для транспортування ВВН будуються спеціальні трубопроводи з підігрівом, що також збільшує витрати виробництва.

Відсутність мінімально необхідного комплексу досліджень нафт Яблунівського родовища України, унеможливорює вибір оптимального

способу розробки покладів, технології експлуатації свердловин та шляхів найбільш раціональної переробки. Виникає необхідність у проведенні спеціальних досліджень з метою визначення напрямків переробки вуглеводневої сировини та видів товарної продукції, що дозволить раціонально та обґрунтовано розробити комплекс заходів по нарощуванню видобутку даної сировини на родовищі. Тому питання вивчення фізико-хімічних властивостей високов'язких нафт України є доцільним та актуальним, тому що до цього часу вони вивчались в малих обсягах.

2. Загальна характеристика роботи. Подана до захисту дисертація є завершеною науковою роботою, яка містить нові наукові та прикладні результати досліджень. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 177 сторінок. Дисертація містить 42 таблиці, 32 рисунки, 172 найменування використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список використаної літератури займають 80 сторінок.

На основі опрацювання аналізу літературних джерел встановлено, що переважна кількість високов'язких нафт зосереджена в багатьох країнах і континентах. Відомі такі нафти у Канаді, Венесуелі та Південній та Північній Америці, а також на Близькому Сході. У Євразії більшість важких нафт, знаходиться у росії, Казахстані та Азербайджані.

Високов'язкі нафти мають невеликий вміст бензинових та дизельних фракцій але в них присутній значний вміст мазуту, який має високу температуру застигання, тому такі нафти не бажано переробляти у традиційній схемі нафтопереробного заводу. Проте вони є хорошою сировиною для одержання бітуму на відміну від класичних нафт. На сьогодні існує три способи видобутку ВН і природних бітумів: кар'єрний (відкритий), шахтний і свердловинний. Так під час процесу видобутку нафти зустрічаються з такими проблемами як, міжремонтний період свердловини та обладнання, котрий пов'язаний з розробленням надр. Тому через вміст в нафті парафінів і смолистих речовин, може вийти з ладу обладнання. З часом

на деталях насосів і транспортувальних трубах ці речовини накопичуються, і як наслідок потрібні частіші ремонти і таким чином відбуваються простої.

Через високу густину, в'язкість, низький вміст водню, наявність смол та асфальтенів та достатньо великої кількості гетероатомних сполук, а також високого вмісту металів (нікелю, ванадію) процеси переробки ВВН є дуже серйозною проблемою через ці фізико-хімічні властивості.

Також існують проблеми переробки нафти, що пов'язані зі складністю її підготовки, а саме зневоднення та знесолення. Щоб підвищити ефективність зневоднення і знесолення високов'язкої нафти, шляхом попереднього розведення нафти та зменшення в'язкості цієї нафти додають розчинник та підбирають ефективний деемульгатор. Так само створюються проблеми боротьби з корозією обладнання, оскільки в нафті, яка поступає на переробку, містяться вода, механічні домішки, хлористі солі. Одним із найпоширеніших та важливих методів захисту від корозії є застосування інгібіторів. Як показує практика цей метод є найдешевшим та найпростішим. Інгібітор корозії, який вводять в агресивне середовище, гальмує процес корозійного руйнування металів. Українським аналогом важких нафт є нафти Яблунівського родовища, що знаходяться в Полтавській області на відстані 17 км від міста Лохвиця в північно-західній частині приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини в межах південного схилу Жданівської депресії. В літературі описано тільки основні характеристики цієї нафти, детально вона не вивчалась. Для вибору оптимального варіанту переробки нафт Яблунівського родовища необхідно спочатку вивчити її склад і властивості, використовуючи стандартні методики.

У зв'язку з цим необхідно вирішити такі наукові завдання:

- провести детальне дослідження нафт Яблунівського родовища та розділити її на окремі фракції для подальшого використання;
- вивчити склад та властивості світлих фракцій нафт Яблунівського родовища та запропонувати варіанти їх використання;

- визначити оптимальні умови зневоднення та знесолення нафт Яблунівського родовища з підібраними деемульгаторами;
- визначити антикорозійні властивості світлих фракцій з нафт Яблунівського родовища;
- вивчити склад та властивості залишку суміш нафт Яблунівського родовища;
- перевірити можливість отримання товарних дорожніх бітумів із залишку суміші нафт Яблунівського родовища вибір подальших процесів модифікування цього бітуму.

Узагальнюючи усі одержанні дані властивостей нафт Яблунівського родовища в Полтавській області України автор дійшла таких висновків:

Досліджувані нафти мають високу густину ($>950 \text{ кг/м}^3$) та характеризуються як дуже важкі нафти; вміст сірки в нафтах є високим і становить близько 3 %; в нафтах присутня велика кількість металів, всі нафти є ванадієвого типу, співвідношення $V/Ni >1$; нафти характеризуються високою температурою застигання $9-44 \text{ }^\circ\text{C}$; нафти Яблунівського родовища мають аномально високу кінематичну в'язкість – за $20 \text{ }^\circ\text{C}$ свердловини № 88 - $2120 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, свердловини № 337 - $1123 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, свердловини 94 – $4861 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ за $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Досліджувані нафти проявляють властивості ділатантних неньютонівських рідин 1-го класу. Описано результати визначення розчинності нафти у вуглеводневих розчинниках. Як видно з досліджень в легких газових конденсатах нафта розчиняється.

Шляхом проведення ґрунтовних досліджень визначено реологічні властивості високов'язких нафт трьох свердловин Яблунівського родовища. Зразки нафт св. №88 та №337 в області температур при 20°C при швидкості зсуву від $0,7$ до 452 с^{-1} мають криволінійні залежності напруження зсуву від швидкості зсуву, і поводяться як неньютонівські рідини. За температур вище $30 \text{ }^\circ\text{C}$ нафти із св. №88 та №337 стають ньютонівськими. Звідси впливає доцільність методу перекачування високов'язких нафт з підігрівом. В нафті св. № 94 в області температур $2-70 \text{ }^\circ\text{C}$ при швидкості зсуву вищій за 21 с^{-1}

криві залежності напруження зсуву від швидкості зсуву носять криволінійний характер, тому можна зробити висновок, що нафта св. № 94 поводитья як неньютонівська псевдопластична рідина в усій області досліджених температур. Досліджені реологічні параметри мають практичне значення для оцінки ефективності різних способів дії на реологічну поведінку нафт при їх добутку та транспортуванні. Отже, при підігріві нафт св. №88 та №337 вище 20°C їх неньютонівські властивості згладжуються, залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву знижується. Нафта св. № 94 потребує більшого нагрівання або інших методів знижується в'язкості (додавання против'язкісних та депресорних присадок).

Додавання полімерних додатків ПЕГ, ППГ, кополімерів оксиду етилену та пропілену до високов'язких нафт суттєво знижує в'язкість, напруження зсуву і буде сприяти зниженню енергозатрат при видобутку та транспортуванні нафти. Для зниження в'язкості та одержання можливості видобутку нафт в пласт необхідно подавати важкий газовий конденсат – КГС Яблунівського або Ярівського ВПГ.

Резюмуючи результати проведених досліджень, можна зробити висновки про те, що для інтенсифікації процесів зневоднення та знесолення водонафтових емульсій важких високов'язких нафт взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища, необхідне додавання розчинника для зниження їх в'язкості та підбір ефективного деемульгатора, який здатний руйнувати бронюючі оболонки глобул води.

Для зниження в'язкості та покращення процесу зневоднення високов'язких нафт Яблунівського родовища, їх доцільно розбавляти важким газовим конденсатом в кількості 30% мас. на сировину. Додавання легкого газового конденсату дещо менше впливає на в'язкість емульсії, оскільки в ньому гірше розчиняються смолисто-асфальтенові речовини і відбувається їх осадження. Для процесу знесолення високов'язких нафт необхідно додавати промивну воду в кількості 10% мас. на сировину, без додавання промивної води та розчинника ВГК даний процес буде не ефективним.

Для високоефективного зневоднення водонафтових емульсій важких високов'язких нафт взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища доцільно використовувати вітчизняний деемульгатор ПМ-1441 марки А, вироблений на основі блоккополімерів оксиду етилену та пропілену у певному співвідношенні, в кількості 100-250 ppm, для ще більш важкої нафти – 250-500 ppm. Температура зневоднення встановлюється на рівні 60-70°C, для більш важкої нафти – більше 70°C.

В нашому випадку в результаті проведених досліджень ефективність інгібіторів корозії залежала від умов синтезу (тривалості та температури) та відповідно повноти проходження реакції. Найоптимальніші умови для одержання високоефективних інгібіторів – це тривалість синтезу – 4 год та температура 130°C в разі використання диетаноламіну, та 150°C у випадку використання триетаноламіну. Найбільша ефективність притаманна інгібітору корозії, одержаного з рафінованої соняшникової олії як у випадку диетаноламіну, так і у випадку триетаноламіну. Загальна кількість ненасичених кислот в даній олії становила 91,5%, що підтверджує більшу ефективність даного продукту порівняно з тими, що мали насичені кислоти. Отже, аміни та естери кислот соняшникової олії проявляють однаково високий захисний ефект навіть у високо агресивному корозійному середовищі. Також було вибрано 5 синтезованих інгібіторів корозії для дослідження корозійної дії суміші бензинової та дизельної фракцій, одержаних із ВВН, взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища. Варто зауважити, що достатньо високу захисну дію проявили синтезовані інгібітори на основі амінів одержаних з суміші кислот яловичого жиру і диетаноламіну та кислот рафінованої соняшникової олії і триетаноламіну, що рівнозначне дії інгібітора корозії на базі імпортової сировини ДЕОЛ 4241м.Б, на основі амідів поліаміннафтоєвих кислот з циклогексаламіном при тому, що вітчизняний інгібітор буде суттєво дешевшим.

Первинну переробку нафти необхідно проводити на установці атмосферної перегонки. Оскільки в нафтах практично відсутні бензинові

фракції та невисокий вихід дизельних фракцій, в результаті атмосферної перегонки одержуються бензинова фракція, дизельна фракція та залишок перегонки. Оскільки в залишку містяться значна кількість сіркових сполук, бітум з такої нафти буде мати високі адгезійні властивості. Бензинова фракція може бути сировиною для процесу каталітичного риформінгу. Фракція дизельного палива може слугувати сировиною установки піролізу для одержання етилену та пропілену або направлятися на установку гідроізомеризації, в результаті одержується товарне дизельне паливо.

З високосірчистої та високосмолистої суміші нафт Яблунівського родовища можна отримувати дистиляційний бітум, характеристики якого відповідають вимогам до бітуму дорожнього 100/150. Вміст асфальтенів становить 18,2 %, вміст нафтно-парафінових вуглеводнів становить 12,6 % при невисокому виході парафіну (4,3%). Вміст ароматики I групи становить 6,5 %, а також є порівняно високий вміст важких ароматичних вуглеводнів (III та IV гр) 29,9 %. Вміст смол становить 22,6 %. Тому ця вуглеводнева композиція забезпечує достатні адгезійні властивості бітуму, пластичність і термостійкість.

Однак для поліпшення властивостей і довговічності бітуму доцільно додати модифікатор синтетичного воску в кількості 3% мас. Цей модифікатор покращує експлуатаційні характеристики бітуму і робить їх подібними до властивостей бітуму БМВ 60/90. Крім того, цей модифікатор можна використовувати як адгезійну добавку.

3. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна:

- вперше було досліджено фізико-хімічні властивості високов'язких високосірчистих нафт Яблунівського родовища України;
- вперше показано, що в області температур 20-30 °С досліджувані нафти володіють властивостями неньютонівських рідин;
- в'язкість досліджуваних важких нафт з розчинником різко відрізняється від теоретично розрахованого. При цьому ця різниця суттєво зменшується при збільшенні температур розчинення, що говорить про

наявність високомолекулярних асоційованих структур, на які розчинник впливає мало за низьких температур;

– вперше показано, що додавання полімерних додатків суттєво покращує реологічні властивості важких нафт Яблунівського родовища. Так, при додаванні 3% ПАР, напруження зсуву і в'язкість зменшується на 50 % через вплив ПАР на структуру смол та асфальтенів, які містяться в нафтах;

– встановлено, що з суміші нафт Яблунівського родовища можна отримати дистиляційний (залишковий) нафтовий бітум, що відповідає технічним вимогам на бітум дистиляційний 100/150 та може бути використаний у дорожньому будівництві.

4. Практичне значення результатів роботи:

Розроблено основи технології переробки високов'язкої, високосірчистої нафти Яблунівського родовища.

Доведено, що для високоефективного зневоднення водонафтових емульсій ВВН взятих із 4-ох свердловин Яблунівського родовища доцільно використовувати вітчизняний деемульгатор ПМ-1441 марки А, вироблений на основі блоккополімерів оксиду етилену та пропілену, в кількості 100-250 ppm, для ще більш важкої нафти – 250-500 ppm. Температура зневоднення встановлюється на рівні 60-70°C, для більш важкої нафти – більше 70°C.

Встановлено, що з суміші високов'язкої нафти Яблунівського родовища внаслідок атмосферної перегонки одержується залишок, в якому міститься велика кількість сіркових сполук, тому бітум з такої нафти може мати високі адгезійні властивості. Також характеристики цього дистиляційного бітуму відповідають вимогам до бітуму дорожнього 100/150. Крім цього, для покращення властивостей і довговічності бітуму можна додати модифікатор синтетичного воску в кількості 3% мас., температура процесу 180 °С, час 3 год. Отриманий модифікований бітум відповідає стандартам іншої марки бітуму БМВ 60/90.

Розроблено принципову технологічну схему процесу переробки суміші ВВН Яблунівського родовища та технологічну карту процесу, складено матеріальний баланс процесу.

Практичну значимість дисертаційної роботи підтверджено патентами України, актами лабораторної перевірки та актом впровадження в навчальний процес.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації:

Для проведення досліджень автор використав сучасні методики та інструментарій. Опрацювання отриманих експериментальних даних здійснено за використання сучасних програмних засобів. Результати досліджень узгоджуються з відомими в літературі, зокрема наведеними у першому розділі дисертації положеннями інших авторів. Основні результати дисертації викладені у рецензованих статтях, які опубліковані у вітчизняних і закордонних фахових журналах. Усе вищевказане забезпечує обґрунтованість і достовірність одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків дисертації. Апробація роботи проходила на багатьох авторитетних наукових конференціях. Публікації авторки у виданнях, які входять до наукометричної бази Scopus, відображають суть виконаних досліджень і поданих в дисертації результатів. Анотація дисертації відповідає її змісту і адекватно передає основні результати дисертації. Довідка про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Ярмоли Тетяни Володимирівни однозначно свідчить про відсутність порушення академічної доброчесності.

6. Зауваження щодо дисертації.

1. Навіщо в назву дисертаційної роботи додавати слова «високов'язких високосірчистих»? Чи є малов'язкі та низькосірчисті нафти Яблунівського родовища України?

2. Відсутні висновки за розділом 2.

3. Відсутні геологічні та географічні помітки щодо відібраних зразків нафт.

4. Необхідно додати кінетичний аналіз та розрахунок енергії активації виконаних досліджень. Математичний та статистичний аналіз виконаних досліджень дуже скромний.

5. Відсутні порівняння з показниками якості та технологічними схемами переробки аналогічних нафт родовищ України.

Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації. Вважаю, що дисертація Ярмоли Тетяни Володимирівни за актуальністю, новизною і практичною значимістю результатів, повнотою їх висвітлення у фахових наукових виданнях повністю відповідає вимогам МОН України до робіт, які подаються на здобуття наукового ступені доктора філософії, а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 161 – хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент,
Завідувач кафедри «Технології
переробки нафти, газу та твердого
палива» Національного технічного
університету «Харківський
політехнічний інститут»,
доктор технічних наук, професор

 Денис МІРОШНИЧЕНКО

Підпис *проф. Денис Мірошніченко*
ЗАСВІДЧУЮ:
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
НАЦІОНАЛЬНОГО-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

ЗАЙЦЕВ Ю. І.

