

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Алексеевой Марины Юрьевны «Повышение экологической безопасности нефтедобывающих предприятий за счет очистки пластовых вод коронообработанными полисульфонамидными мембранами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.10.2. Экологическая безопасность

1. Актуальность работы

Нефть и нефтепродукты (НП) являются одними из наиболее опасных загрязнителей, оказывающих негативное воздействие на все компоненты окружающей среды, включая природные и антропогенно-измененные экосистемы. Нефтепродукты – это широкий класс токсикантов, опасные свойства которых зависят от качественного и количественного соотношения углеводородов. Водонефтяные эмульсии (ВНЭ), образующиеся из отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), являются одними из наиболее сложных систем с точки зрения выбора способа защиты окружающей среды из-за сложности их разделения или разложения. Одним из потенциальных подходов по снижению уровня загрязнения водных объектов водонефтяными эмульсиями является использование мембранных методов, которые обеспечивают высокую эффективность очистки и минимальное количество или полное отсутствие химических реагентов. Однако эксплуатация мембран осложняется явлением концентрационной поляризации, приводящее к снижению эффективности и производительности процесса. Одним из путей, позволяющим устранить влияние явления концентрационной поляризации, является модификация мембран различными способами. В последнее время появились научные работы, направленные на исследования воздействия различных типов разрядов на эксплуатационные свойства мембран. В связи с этим разработка подходов к модификации поверхности мембран в поле коронного разряда (КР) для повышения их эффективности в системах очистки водных сред от НП является актуальной задачей, имеющей важное значение для предотвращения загрязнения гидросферы и обеспечения экологической безопасности нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий.

Диссертантом сформулирована **цель исследования** – повышение экологической безопасности процессов добычи нефти за счет увеличения эффективности очистки пластовых вод, с использованием полисульфонамидных мембран (ПСА), обработанных в поле КР.

Для выполнения поставленной цели автором были решены следующие задачи:

1. Определены режимы коронообработки ПСА мембран с размером пор 0,002, 0,004, 0,01, 0,02 мкм (масса отсекаемых частиц 10, 20, 50, 100 кДа, соответственно), при которых достигаются оптимальное соотношение эффективности и производительности очистки эмульсий типа «масло в воде» и «нефть в воде».
2. Проведена очистка промышленных отработанных водомасляных эмульсий (ВМЭ), в виде СОЖ образующихся в результате производственной деятельности ООО «ТатНефтеСервис» с использованием ПСА мембран, обработанных в поле КР.
3. Проведены исследования влияния предварительного деэмульгирования на эффективность очистки модельных ВНЭ ПСА мембранами.
4. Определено влияние обработки КР на внутреннюю структуру и поверхность ПСА мембран.
5. Проведены испытания по очистке реальных пластовых вод, содержащих нефть в виде эмульсий образующихся на предприятии ООО «ТатНефтеСервис» с использованием мембранных технологий; оценить токсичность очищенной воды.
6. Усовершенствована существующая принципиальная технологическая схемы очистки пластовой воды от эмульгированных НП за счет внедрения мембранных технологий.
7. Проведен расчёт ожидаемого ущерба от загрязнения вод эмульгированными НП.

2. Достоверность результатов исследования и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность полученных результатов и сделанных им выводов базируется на комплексном применении современных методов теоретических и экспериментальных исследований и обеспечивалась использованием современной аппаратуры и методик исследования. Представленные в диссертации результаты основаны на большом количестве экспедиционных данных. Поэтому надежность полученных результатов не вызывают сомнений. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на региональных и международных конференциях.

3. Научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования

Научная новизна работы заключается в получении новых данных о влиянии различных параметров обработки в КР полисульфонамидных мембран. Автором показано, что коронная обработка способствует увеличению шероховатости и гидрофильности поверхности, что снижает краевой угол смачивания и повышает эффективность очистки.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что были проведены эксперименты по очистке реальных объектов – пластовой воды в виде ВНЭ, образующейся в результате производственной деятельности ООО «ТатНефтеСервис» с достижением концентраций НП в воде ниже ПДК_в ($<0,05$ мг/дм³). Предложенные подходы позволили внести усовершенствования в принципиальную технологическую схему очистки пластовой воды с помощью мембранных технологий с последующей утилизацией концентратов нефти и НП. Также был оценен ожидаемый предотвращенный ущерб от загрязнения водных объектов, при отсутствии системы мембранной очистки.

4. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Алексеевой М.Ю. имеет классическую структуру и включает введение, четыре главы, заключение, список литературы и приложение.

В первой главе представлен глубокий аналитический обзор литературы, посвященный проблематике загрязнения водных объектов нефтью и нефтепродуктами и основным методам по его минимизации. Автор приводит данные мониторинга загрязнения водных объектов в Республике Татарстан, на основании которых делает вывод, что основным каналом поступления загрязняющих веществ являются нефтедобывающие предприятия. Дана систематизация нефтепродуктов как источников загрязнения гидросферы и описаны последствия их воздействия на окружающую среду. В главе приведен критический анализ методов очистки сточных вод от нефтепродуктов – указаны достоинства и недостатки традиционных способов. Показано, что эффективность очистки воды от нефтепродуктов с помощью мембранных технологий может быть существенно увеличена за счет их модификации полимерных материалов мембран. Выявлено, что коронный разряд является перспективным способом модификации полимерных мембранных материалов.

Во второй главе приведено описание объектов и методов исследования. Представлена качественная и количественная характеристика,

использованных в экспериментах, модельных нефтепродуктов и реальных производственных стоков. Автором дано обоснование выбора материала мембран – исследования проводились с полисульфонамидными фильтро-элементами с размером пор 0,002–0,02 мкм. В качестве метода модификации мембран использовался коронный разряд. Для возбуждения разряда использовался коронатор, основным элементом которого была коронирующая ячейка, в которой коронирующий электрод, состоял из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см². Такая конструкция разрядного устройства позволяла равномерно обрабатывать поверхность мембран. Исследование параметров процесса разделения эмульсий осуществлялось на ультрафильтрационной установке мембранного разделения, работающей по принципу «cross-flow», а также на мембранной установке обратного осмоса.

В качестве основных параметров, характеризующих эффективность разделения эмульсий, использовались значение показателя ХПК и содержание НП в водных растворах.

В работе применялся широкий спектр инструментальных методов анализа, включая метод динамического рассеяния света для определения дисперсного состава эмульсий, атомно-силовая микроскопия для изучения топографии поверхности мембран, ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ для оценки изменений химической структуры и кристалличности полимеров. Завершает главу описание метрологических подходов, использованных при обработке экспериментальных данных.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований, которые можно систематизировать по следующим ключевым направлениям: 1) очистка водомасляных эмульсий (ВМЭ), 2) разделение водонефтяных эмульсий (ВНЭ), 3) оценка влияния на процесс разделения деэмульгаторов и 4) исследование изменений, происходящих в структуре мембран после обработки в коронном разряде.

В главе приведены результаты по разделению 3% модельной эмульсии, созданной на основе масла «И-20А» ПСА-мембранами с различным размером пор (от 0,002 до 0,02 мкм). Было установлено, что мембраны с порами 0,002 мкм не пригодны для разделения из-за быстрого забивания пор. Наилучшими показателями (производительность и селективность) обладали коронообработанные мембраны с порами 0,004 мкм. Эти характеристики достигались при напряжении разряда 5 кВ и времени обработки 5 минут. Степень очистки водных растворов эмульсий при использовании данных мембран достигала 97 %, а показатель ХПК снижался более чем в 8 раз.

При очистке отработанной эмульсии, образовавшейся в результате хозяйственной деятельности ООО «ТатНефтеСервис», эффективность

модифицированной мембраны составила 72,3 %, что более чем на 20 % выше, чем у нативной мембраны. Тем не менее наблюдалось значительное снижение эффективности очистки при обработке реальных стоков, что автор объясняет наличием в дисперсной фазе большого количества низкомолекулярных растворенных органических веществ (биоциды, ингибиторы коррозии, присадки).

В ходе исследования разделения эмульсии, состоящих из нефти девонского и карбонового отложений, было установлено, что мембраны с порами 0,002 и 0,004 мкм оказались неэффективны из-за коагуляции пор мелкими частицами нефти. Однако, на мембранах с размером пор 0,01 и 0,02 мкм процесс очистки протекал существенно эффективней. Максимальная степень разделения наблюдалась при использовании модифицированных в КР мембран (параметры обработки: напряжение разряда - 35 кВ, время обработки - 5 мин) и составляла 92,4 % и 89,3 % для мембран с размерами пор 0,01 и 0,02 мкм соответственно (для нативных мембран с размерами пор 0,01 и 0,02 мкм эффективность процесса составила - 80,9 % и 67,8 %). Проведенные эксперименты и анализ литературных данных позволили автору сделать вывод, что для снижения процесса забивания пор мембран мелкими частицами дисперсной фазы необходимо применять предварительную стадию деэмульгирования, способствующую укрупнению частиц эмульсий.

Были проведены исследования эффективности различных марок деэмульгаторов, используемых в реальных промышленных процессах: «РЕАПОН», «Сульфанол», «Separol F46», «СНПХ-4315М», «РЭНТ», из которых наиболее эффективными для укрупнения капель эмульсии оказались «РЭНТ» и «СНПХ-4315М» (эффективность оценивалась по размеру частиц эмульсий и ξ -потенциалу, характеризующего устойчивость коллоидной системы). В случае применения «СНПХ-4315М», позволило увеличить степень очистки воды от эмульсий на основе нефти девонского отложения на мембранах с размерами пор 0,02 мкм 92 % (исходная мембрана) до 97,1 % (модифицированная при напряжении КР - 35 кВ и времени обработки - 5 мин мембрана), а для эмульсии на основе нефти карбонового отложения - с 41,2 % (исходная мембрана) до 91,3 % (модифицированная при напряжении КР - 35 кВ и времени обработки - 3 мин мембрана).

Для анализа изменений, протекающих на поверхности мембран, при обработке в коронном разряде был проведен ряд исследований, включающий:

- атомно-силовую микроскопию, которая позволила выявить значительное увеличение шероховатости поверхности. Высота выступов на поверхности

мембран выросла с 50–150 нм до 1500 нм, что автор объясняет «травлением» полимера озоном;

- исследования гидрофильности, подтвердили гидрофилизацию поверхности, что позволяет объяснить рост производительности.

- оценка химического состава и кристалличности полимеров, показали отсутствие изменений в основной химической структуре ПСА и степень кристалличности.

Таким образом, автором экспериментально доказано, что коронообработка ПСА-мембран в сочетании с предварительным деэмульгированием значительно интенсифицирует процесс очистки нефтесодержащих вод.

Четвертая глава диссертации Алексеевой М.Ю. посвящена переходу от модельных систем к реальным промышленным объектам и предложениям к практической реализации разработанных методов.

В качестве объектов исследования использовались пластовые воды Тумутукского месторождения (ООО «ТатНефтеСервис»), которые образуются при добыче нефти карбонового отложения. Пластовые воды представляют собой сложную систему, содержащую эмульгированную нефть («остаточную» или «связанную») и высокую концентрацию солей щелочных и щелочноземельных металлов. Содержание нефтепродуктов в воде составляет 534 мг/дм³.

Для очистки пластовой воды автор применяет комплексный подход, обоснованный в предыдущих главах. В качестве деэмульгатора использовался 1 % раствора реагента «СНПХ-4315М», что приводило к укрупнению частицы эмульсии с 135–1843 нм до 153–2119 нм. Для фильтрации применялась ПСА-мембрана с размером пор 0,02 мкм, обработанная в коронном разряде в течение 5 мин при напряжении 35 кВ. Эффективность удаления НП достигало 93,3 % (остаточное содержание НП в воде составляло 32 мг/дм³). Чтобы достичь нормативные значения НП в воде была использована стадия обратного осмоса, применение которой снижало концентрация НП до величин ниже 0,05 мг/дм³. Методом биотестирования (на тест-объектах *Daphnia magna* и *Paramecium caudatum*) было показано, что очищенная вода не оказывает токсического действия и может быть использована для технического водоснабжения или возвращена в пласт для поддержания давления.

В четвертой главе также предложена принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от эмульсированных нефтепродуктов, состоящая из отстойника и сетчатого фильтра для удаления грубых механических примесей, смесителей для введения деэмульгатора, блоков ультрафильтрации на базе коронообработанных ПСА-мембран и обратного осмоса для доочистки

воды. В завершении главы проведен расчет ожидаемого предотвращенного ущерба, который составил более 346,8 млн руб.

Заканчивается диссертационная работа **выводами и списком литературы.**

5. Подтверждение опубликования основных результатов

Основные результаты диссертации опубликованы в 23 научных публикациях, из которых 8 статей – в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть представлены основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

Автореферат автора по содержанию полностью соответствуют диссертации.

6. Замечания по диссертационной работе Принципиальных замечаний к работе нет, однако по тексту можно выделить следующие недостатки:

1. В настоящее время существует ряд подходов при использовании газовых разрядов для модификации полимерных материалов, включая применение различных типов разрядов, помимо коронного разряда, широкое применение нашли, например, диэлектрический барьерный и тлеющий разряды. К сожалению, в работе отсутствует обоснование выбора типа разряда.
2. При модификации полимерных мембран установлено, что при определенных параметрах их обработки положительный эффект исчезает, что автор работы объясняет «спеканием» поверхности. Однако хотелось бы получить детальное описание механизма этого процесса (например, температурное воздействие, электростатические эффекты или влияние активных частиц плазмы), что позволило бы определить ограничения при использовании коронирования.
3. Для эффективной очистки эмульсий предложенная технологическая схема требует обязательной предварительной стадии деэмульгирования, что усложняет процесс и делает его зависимым от правильного подбора и дозировки химических реагентов, что приводит к удорожанию процесса очистки.
4. Так как при модификации мембран в коронном разряде происходит образование озона, который является веществом первого класса опасности, то необходимо предусмотреть обеспечение дополнительных мер для его обезвреживания.

5. Необходимо пояснить почему при расчете предотвращённого ущерба, коэффициент индексации, учитывающий инфляцию, принимался равным 1.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации.

7. Заключение по диссертации. Диссертационная работа Алексеевой М.Ю. является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача повышения экологической безопасности процессов добычи нефти, за счет разработки технологических решений по созданию эффективной системы очистки пластовых вод нефтедобывающих предприятий. Работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК Минобрнауки РФ, установленным в п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в актуальной редакции). А её автор, Алексеева Марина Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.10.2. Экологическая безопасность.

Официальный оппонент
доктор химических наук, доцент,
проректор по науке и инновациям
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Ивановский государственный
химико-технологический университет»



Гущин Андрей Андреевич

31.03.2026 г.

Контактные данные:

Телефон: +7 (4932) 32-92-41

e-mail: gushchin@isuct.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

1.5.15. Экология

Адрес места работы:

153000, Россия, г. Иваново, ул. Щереметевский, д. 7

Телефон: +7 (4932) 32-92-41

e-mail: gushchin@isuct.ru

Подпись сотрудника А.А. Гущина удостоверяю:

Секретарь Ученого Совета ИГХТУ

А.А. Хомякова

