

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной  
и международной деятельности  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
Государственный лесотехнический  
университет имени С. М. Кирова»  
кандидат сельскохозяйственных наук,  
доцент



А.А. Добровольский

« 2 » ноября 2022 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М.Кирова" на диссертацию Четвертневой Ирины Амировны на тему «Реагентные и композиционные системы для нефтепромысловой химии на основе продуктов возобновляемого сырья», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия

На отзыв представлена диссертация, состоящая из введения, 5 разделов, заключения, списка используемых источников из 358 наименований и 5 приложений. Основной текст работы изложен на 275 страницах машинописного текста, иллюстрировано 104 рисунка и 72 таблиц. Общий объем работы с приложениями составляет 328 страниц.

### **Актуальность темы исследования.**

Обеспечение минимального загрязнения продуктивных пластов с трудноизвлекаемыми запасами углеводородного сырья наряду с безаварийностью работ при строительстве и капитальном ремонте нефтегазовых скважин не снижает своей актуальности в современной нефтепромысловой химии.

В этих условиях одним из оправданных практических решений является использование реагентных систем и композиций, создаваемых на основе продуктов возобновляемого природного сырья. Важным становится придание направленных технологических и физико-химических свойств разработанным полисахаридным композициям на основе модифицированных форм крахмалов,

целлюлозы, камедей, лигносульфонатов, а также эффект их взаимного влияния (синергетический эффект). Эффективность применения разработанных биополимерных реагентных систем и композиций в составе промывочных жидкостей выражается в снижении рисков осложнений и сроков строительства нефтегазовых скважин, снижении загрязнения продуктивных пластов и, как следствие, увеличении объемов нефтедобычи. Одновременно обеспечивается снижение экологической нагрузки на окружающую среду. Диссертационное исследование Четвертневой И. А. направлено на разработку основ химизма взаимодействий указанных сочетаний полисахаридов, основ технологий их получения в промышленных условиях, в том числе в нефтепромысловой химии. Предложение использования ценного отечественного пентозансодержащего сырья для получения нового антимикробного реагента, разработка и применение новых многофункциональных реагентных и композиционных систем на основе продуктов возобновляемого сырья расширяют линейку отечественных реагентов для повышения эффективности нефтедобычи, что особенно актуально в настоящее время.

В *литературном обзоре диссертации* проведен анализ: данных по состоянию мировых и отечественных ресурсов возобновляемого природного сырья с середины XX века по настоящее время, факторов, влияющих на перспективность применения продуктов химической переработки возобновляемого сырья, реагентных и композиционных систем на их основе для решения вопросов повышения эффективности в нефтепромысловой химии. В обзоре были изучены коллективные труды и отдельные монографии российских и зарубежных ученых, посвященные применению в нефтепромысловой химии различных природных полимеров. Природные полимеры, такие как крахмал, целлюлоза, лигнин и их модифицированные формы, являются первыми полимерами, которые стали применяться для обработки промывочных жидкостей с 30-х годов XX в. и в настоящее время являются основой практически всех технологических жидкостей. Вопросами их применения в нефтепромысловой химии занимались видные отечественные и зарубежные ученые, но область получения новых продуктов в результате синтеза природных полимеров не тронута. С 70–80-х годов XX в. в нефтепромысловой химии начали применяться камеди, но вопросы исследования камедей как растительного, так и ферментативного способа получения является новыми, недостаточно изученными. В последние годы

актуальным и востребованным стало научное направление по изучению продуктов возобновляемого сырья, но комплексный подход к использованию возобновляемого сырья не рассматривался. За последние 15 лет в работах российских ученых рассматривались отдельные вопросы свойств некоторых природных полимеров, но, несмотря на имеющийся обширный материал по природным полимерам, вопрос создания на их основе реагентных и композиционных систем изучен еще недостаточно. Заявленная в настоящей диссертации тема поиска новых возможностей использования продуктов возобновляемого сырья и создания на их основе многофункциональных реагентных и композиционных систем с внедрением в производство до настоящего времени никем не исследовалась, поэтому результаты, которые легли в основу данной диссертации, можно считать новыми.

В результате проведенной работы Четвертневой И. А. были достигнуты следующие научные результаты:

- выявлена взаимосвязь между составом композиции и наличием выраженного синергетического эффекта при совместном использовании крахмала и камеди с нейтральным лигносульфонатом (К-2, К-3);
- улучшены технологические свойства нейтральных лигносульфонатов способом деметилирования;
- получены реагенты на основе сульфозэфиров крахмала и нейтрального лигносульфоната (ЛКР-1), реагенты на основе камеди и нейтрального лигносульфоната (ЛГКР-1);
- сформирован доказательно обоснованный подход к выделению и использованию нейтральных лигносульфонатов как источника пентозансодержащего сырья с получением различных полезных продуктов фуранового ряда (реагент ЛДФР).
- обоснована целесообразность внедрения в практику промышленных испытаний с последующим промышленным внедрением полученных биополимерных композиций и реагентных систем на основе:
  - крахмала и нейтрального лигносульфоната – реагента ЛКР-1;
  - камеди и нейтрального лигносульфоната – реагента ЛГКР-1;
  - камеди и крахмала – композиция К-2;
  - камеди, крахмала и ФХЛС – композиция К-3.

Суммируя все вышеизложенное можно сделать следующее заключение.

**Научная новизна** диссертации заключается в разработке методик и технологии получения новых многофункциональных реагентных систем на основе химических сочетаний продуктов возобновляемого сырья: камедей, крахмалов, лигносульфонатов – ЛКР-1 и ЛГКР-1 для применения в нефтепромысловой химии; предложении способа улучшения качества биополимерных реагентов на основе инактивных нейтральных лигносульфонатов методом деметилирования лигноуглеводной матрицы, позволяющий перевести современные инактивные нейтральные лигносульфонаты из категории маловостребованного отхода целлюлозно-бумажной промышленности в категорию перспективного сырьевого компонента; предложении концепции использования ароматических полимеров как пентозансодержащего сырья и реализации возможности получения на основе углеводной фракции нейтральных лигносульфонатов перспективного соединения фуранового ряда – антимикробного реагента ЛДФР; выявлении синергетического эффекта взаимных композиционных сочетаний природных полимеров (камеди, крахмала, лигносульфоната) и предложении доказательно обоснованного подхода к определению оптимальных сочетаний биополимерных композиций К-2, К-3 для повышения эффективности воздействия на технологические свойства промывочных жидкостей.

**Практическая значимость** работы заключается в реализации полученных реагентных и композиционных систем для повышения нефтедобычи на основе природных полисахаридов:

- использование синергетического эффекта при одновременном применении: камедью с крахмалом; камедью с крахмалом и феррохромлигносульфонатом в разработанных биополимерных композициях К-2 и К-3 (патент РФ №2742433);
- получение реагентов ЛКР-1, ЛГКР-1 на основе синтеза камеди и крахмала с нейтральным лигносульфонатом с многофункциональными свойствами (патенты РФ №2738153 и №2768208);
- повышение качества биополимерных реагентов на основе инактивных нейтральных лигносульфонатов методом деметилирования (патент РФ №2739026);

- получение полезных продуктов: фурана, тетрагидрофурана, фурфурола, нового реагента ЛДФР на основе пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов (патент РФ №2742668);
- применение разработанных биополимерных реагентных систем ЛКР-1, ЛГКР-1 и композиций К-2, К-3 в составе промывочных жидкостей (патенты РФ №2278890 и №2738187) при бурении нефтегазовых скважин на месторождениях Башкортостана, Оренбургской, Астраханской областей, Республики Коми, п-ва Таймыр.

**Цели и задачи**, поставленные в диссертации, полностью реализованы.

**Достоверность результатов диссертации и обоснованность сделанных**

#### **выводов**

основывается на использовании теоретических и методологических положений, сформулированных в исследованиях российских и зарубежных ученых, применении широко апробированных и оригинальных методов, а также методик экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку.

Работа прошла серьезную **апробацию**, ее результаты доложены на 22 российских и международных конференциях и представлены в 102 научных трудах, в том числе: 25 статей, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ; 8 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS; 5 монографий; получено 14 патентов Российской Федерации.

По диссертации можно сделать следующие **основные замечания**, касающиеся, главным образом, механизмов исследуемых реакций.

1. В работе лигносульфонатами фактически названы органические компоненты сульфитных щелоков. Строго говоря лигносульфонаты – это продукты, образующиеся из лигнина при сульфитной варки.
2. Часто не разграничиваются понятия моносахаров и полисахаридов: пентоза и гексоз, пентозанов и гексозанов. Лигносульфонаты называются пентозансодержащим сырьем, а в составе «лигносульфоната» указывается ксилоза – пентоза.

3. Пентозаны вступают в реакцию гидролиза, образуя пентозы, которые подвергаются реакции дегидратации с образованием фурфурола, а не происходит дегидратация пентозанов и их декарбонилирование с получением фурфурола
4. Фурфурол вступает в реакцию декарбонилирования, а не карбонилирования.

Сделанные замечания связаны с неудачной терминологией и ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Автором выполнено актуальное, важное и объемное научное исследование в области решения проблем добычи природных ископаемых бурением скважин с применением реагентных систем и композиций, создаваемых на основе продуктов переработки древесины.

С результатами работы *следует ознакомить* основные научные центры, занимающиеся добычей углеводород содержащего сырья: нефтегазовый факультет Санкт-Петербургского Горного университета, ОАО «ВНИПИгаздобыча» (Саратов); ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающий и нефтехимической промышленности»; ООО «Питер Газ» (Москва); дочернее ОАО «Газпроектинжиниринг» (Воронеж); ЗАО «Проектный институт реконструкции и строительства объектов нефти и газа» (Омск); ЗАО «Сибирский энергетический научно-технический центр» (Новосибирск); ЗАО «ГазНИИПроект» (Самара).

Результаты работы рекомендуем использовать и внедрять на предприятиях, занимающихся добычей нефти, например АО «Газпромнефть-Ноябрьскнефтегаз», АО «Мессояханефтегаз», ООО «Газпромнефть-Хантос» и др.

В работе содержится **решение важной прикладной проблемы** улучшения физико-химических свойств продуктов сульфитной варки для применения при бурении скважин; эмпирические обоснования технических решений, способствующих развитию нефтегазодобыче.

диссертационная работа Четвертневой И. А. по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Четвертнева

Ирина Амировна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры технологии лесохимических продуктов, химии древесины и биотехнологии института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета 16 ноября 2022 г., протокол №2

Профессор кафедры Технологии лесохимических продуктов, химии древесины, и биотехнологии института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный Лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СПбГЛТУ), д.х.н., специальность - 05.21.03 Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, доцент.

Ведерников Дмитрий Николаевич

Контактная информация:

ФИО: Ведерников Дмитрий Николаевич

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5

Телефон: +7(812) 6709352; +79811067715; e-mail: [dimitriy-4@yandex.ru](mailto:dimitriy-4@yandex.ru)

Заведующий кафедрой Технологии лесохимических продуктов, химии древесины, и биотехнологии института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный Лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СПбГЛТУ), д.х.н., специальность - 05.21.03 Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, ст.н.с.

Роцин Виктор Иванович

Контактная информация:

ФИО: Роцин Виктор Иванович

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5

Телефон: +7(812) 6709352; e-mail: [kaf.chemdrev@mail.ru](mailto:kaf.chemdrev@mail.ru)

Собственноручную подпись  
Ведерникова Д.Н., Роцины В.И.  
Управление по кадрам  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный лесотехнический  
университет имени С.М. Кирова»  
23 11 22