

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Российский государственный  
университет нефти и газа  
(национальный исследовательский  
университет) имени И.М.Губкина»

  
А.В.Мурадов

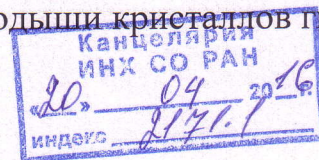
« 12 » 04 2016 г.

## ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертацию Стопорева Андрея Сергеевича «Газовые гидраты в нефтяных суспензиях», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

### Актуальность работы

Гидратообразование в водо-нефтяных эмульсиях в присутствии попутного газа является одним из важнейших и сложнейших для изучения вопросов в нефтепромысловой химии. Недоучет возможности формирования гидратов при перекачке сырой нефти от скважин до установок осушки, особенно в условиях холодного климата и возможности выпадения асфальто-парафиновых отложений практически всегда приводит к блокировке систем сбора нефти и остановке промыслов. Особенно это опасно в условиях морской добычи, когда доступ к сборным шлейфам-коллекторам затруднен. Сложным для изучения этот вопрос является еще и потому, что каждое нефтяное месторождение имеет свой состав нефти, газа и пластовой воды, поэтому комбинаций условий, способных привести к гидратообразованию чрезвычайно много. Однако, наиболее важным для борьбы с этим распространенным и весьма нежелательным явлением является понимание того, каким образом формируются первичные зародыши кристаллов гидратов



и каким образом и в каких условиях эти кристаллы формируют скопления, достаточные для блокировки проходного сечения трубопроводов.

Особенно слабо изучены вопросы формирования газовых гидратов в водо-нефтяных эмульсиях и физико-химического поведения гидратов в полученных суспензиях при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$ . В этом температурном регионе проявляется эффект самоконсервации гидратов, позволяющий им существовать практически без разложения в неравновесных условиях при низких, вплоть до атмосферного, давлениях. Явление самоконсервации еще более усложняет борьбу с гидратными пробками, т.к. понижение давления в трубах не дает ожидаемого эффекта.

Для решения указанных проблем необходим комплекс исследований по участию различных компонентов нефти в гидратообразовании, по влиянию сорбирующихся на поверхности капель воды и гидратных частиц компонентов нефти на кинетику образования/разложения гидратов, по изучению стабильности гидратов в различных нефтях после самоконсервации.

Все эти задачи сформулированы автором, что показывает не только понимание актуальности исследуемой проблемы, но и ясное видение путей ее решения.

## **Содержание работы**

По своему составу представленная работа содержит Введение, 3 главы (Литературный обзор, Экспериментальную часть и Результаты и обсуждения), Заключение, Основные результаты и выводы, Список цитируемой литературы и 2 Приложения. Объем работы – 147 стр., из них 137 стр. собственно диссертация и 10 стр. – Приложения. В работе встречено 68 иллюстраций и 11 таблиц. Список цитируемой литературы насчитывает 190 источников.

Во Введении автор описывает актуальность выбранной темы исследования и перспективные направления изучения закономерностей и особенностей нуклеации, роста и разложения гидратов в системах газ-вода-нефть.

В Литературном обзоре автором дается весьма полное описание достижений других исследователей по изучению гидратообразования в системах газ-вода и газ-вода-нефть. Обращается внимание на

многочисленность экспериментальных исследований гидратообразования в системах газ-вода-нефть- кинетический ингибитор или антиаггломерант при небольших положительных температурах и практически полное отсутствие исследований таких систем при температурах ниже 0°C. Сделана подборка литературных данных по влиянию на гидратообразование высокомолекулярных и кислых компонентов нефтей. Установлено, что состав нефтяных компонентов почти не влияет на равновесные условия гидратообразования. Проведено обобщение теоретических и экспериментальных данных по нуклеации, росту и разложению газогидратов в нефтяных суспензиях при положительных температурах. Сделан вывод о недостатке данных по нуклеации газогидратов в эмульсиях воды в нефтях, а также о практически полном отсутствии данных по образованию и разложению гидратов при температурах ниже 0°C.

В главе «Экспериментальная часть» приведены характеристики оборудования и материалов (сред), которые применялись при экспериментальных исследованиях. Бралась образцы нефти различного состава и свойств из различных нефтяных месторождений, готовились эмульсии этих нефтей с водой и в них проводилось гидратообразование с получением гидратов кубической структуры I и II. Для гидратообразования использовались метан, этан, пропан, их смеси и углекислый газ. Для сравнения с натуральными нефтями эксперименты проводились также с водными эмульсиями декана, толуола и их смесей с асфальто-парафиновыми фракциями нефти. Изучение параметров гидратообразования, в том числе размеров зародышей кристаллов и их динамики во времени, а также параметров стабильного существования гидратов, их агломерации и разложения проводились методами термобарических замеров, электронной микроскопии, дифрактометрии, калориметрии и оптической микроскопии.

В третьей главе «Результаты и обсуждение» приведены данные по влиянию состава нефтей на равновесные условия гидратообразования. В частности указывается на то, что наблюдаемые превышения регистрируемых в экспериментах температур разложения гидратов над равновесными имеют кинетическую природу и это может быть связано с сорбцией компонентов нефти на поверхности гидратных частиц или временным образованием метастабильных перенасыщенных растворов гидратообразователя в нефти. Автором введено понятие «выживаемость образцов», т.е. доля тех образцов от общего количества, где гидрат или лед не образовались к заданному моменту времени или значению переохлаждения. Это важный кинетический параметр, который впоследствии может быть исследован отдельно для

выработки методики повышения «выживаемости». Разделены первичная и вторичная нуклеация гидратов в водяных каплях суспензии. Скорость гидратообразования во многом контролируется доступом газа к местам кристаллизации. Показано, что нуклеация частиц гидрата метана на каплях воды, эмульгированных в органических жидкостях, зависит от состава границ раздела органическая фаза-вода и вода-минеральная частица (при наличии таких частиц). Основное влияние на конфигурацию этих границ оказывают амфифильные компоненты (ПАВ, тяжелые углеводороды), которые могут содержаться в нефтях. Установлено, что увеличение в нефти асфальто-смолисто-парафиновых компонентов приводит к замедлению гидратообразования, что автор связывает с затруднением диффузии газа к поверхности формирующегося гидрата.

Отдельно изучен процесс разложения суспензий гидратных частиц в нефтях при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$ . Автору удалось доказать, что в такой среде самоконсервации подвержены гидраты всех исследованных газов, а минимальный диаметр частиц гидрата, способных к самоконсервации составляет всего несколько десятков мкм, но наибольшую стабильность показывают частицы суспензии с диаметром более 1-2 мм. Однако в случае суспензий гидрата метана в толуоле и декане самоконсервации не наблюдалось, что еще требует более подробного исследования.

В разделах «Заключение» и «Основные результаты и выводы» автор коротко описывает полученные закономерности и особенности нуклеации, роста и существования газогидратов в нефтяных дисперсных системах, влияние на кинетику образования/разложения гидратов состава и свойств органических жидкостей.

### **Научная и практическая значимость**

Представленная работа является одной из первых в нашей стране, посвященных кинетике образования/разложения газовых гидратов в нефтяных эмульсиях. В ходе работы автором были применены новые методики изучения газогидратных скоплений в нефтях, особенно при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$ , применен необычный комплекс аппаратуры для изучения полученных образцов. Эти методические наработки с успехом могут быть использованы в дальнейших научных исследованиях кинетики и морфологии газогидратов. В ходе работ автором показано влияние состава и вязкости нефти на кинетику гидратонакопления, доказано, что нефть

практически не влияет на равновесные условия гидратообразования, а зародышеобразование кристаллов гидратов в водо-нефтяных эмульсиях может быть первичным (на неоднородностях границы капли воды в нефти) или вторичным, когда уже сформировавшиеся на одних каплях гидратные оболочки провоцируют формирование зародышей кристаллов на соседних, каплях, еще не затронутых гидратообразованием.

Наконец особое научное значение имеют результаты, полученные автором при исследовании образцов нефте-гидратных суспензий при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$ . Во-первых автор доказал, что самоконсервации в нефти подвержены практически все исследованные газы, хотя для некоторых из них ранее имелись сомнения в такой способности. Во-вторых, автору удалось «нащупать» минимальный диаметр кристалла гидрата, способного к самоконсервации – около нескольких десятков мкм. В-третьих, автор показал, что в зависимости от размера частиц гидрата и состава дисперсионной среды самоконсервация имеет разные проявления – от полного разложения гидрата в толуоле при небольшом сдвиге равновесных условий до стабильного существования крупных (более 1мм) частиц суспензии гидрата в нефти при нагреве практически до  $0^{\circ}\text{C}$ .

Практическая значимость полученных результатов вытекает из научной. Методика исследования кинетики нуклеации и роста гидратных образований с небольшой доработкой может быть доведена до промышленного применения на месторождениях с перекачиваемыми при условиях гидратообразования водо-нефтяными эмульсиями. Методика отмыва образцов гидратных пробок, разработанная автором, также может применяться в промышленности для разработки классификации гидратных пробок по морфологии кристаллов и, соответственно, применению различных способов борьбы с этими пробками. А полученные закономерности существования газогидратов в нефтяной среде при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$  не только позволяют модифицировать методы борьбы с гидратными пробками на северных месторождениях, но и применить их для разработки технологий хранения и транспорта газа в гидратном состоянии.

#### **Степень обоснованности научных положений и выводов работы.**

Автором проведена большая экспериментальная работа с привлечением широкого спектра научной аппаратуры по изучению

различных свойств полученных образцов. Были взяты нефти и органические жидкости (более 10 образцов) с различным составом и свойствами, газы-гидратообразователи также различного состава (метан, этан, пропан и 2 их калиброванные смеси, а также углекислый газ), образующие наиболее широко распространенные структуры I и II. Полученные результаты и их интерпретация автором не вызывают особых нареканий. Все закономерности и особенности поведения газовых гидратов в нефтяных суспензиях, выделенные автором представляются научно достаточно обоснованными.

Кроме того, работа прошла апробацию на 20 научных конференциях, включая специализированные международные, результаты опубликованы в 5 рецензируемых научных журналах.

### **Замечания**

К работе есть несколько замечаний:

1. Весьма качественный литературный обзор заканчивается не четким заключением с определением того, что уже сделано до автора и что автор собирается сделать нового в работе, а довольно куцым (на 1 стр.) подразделом 1.6 (Заключение к разделу) половина которого посвящена эволюциям личных воззрений профессора E.D.Sloan (США) на наиболее важные в прикладном отношении исследования газогидратов. Собственные воззрения автора на дальнейшее развитие прикладных исследований и собственно роль предстоящей работы в этом развитии выглядят довольно размыто.
2. Обилие исследованных образцов нефти, газа, органических жидкостей и их комбинаций представляется чрезмерным. Достаточно было бы сначала проклассифицировать исходные вещества по их составу и свойствам и взять по одному из каждого класса с тем, чтобы провести с ними одинаковый комплекс запланированных исследований. Иначе возникает вопрос о методике подборки исходных образцов (например, нефти – почему были взяты образцы именно этих месторождений?)
3. На некоторых фотографиях (например. Рис. 49 и 54) невозможно различить те явления, которые описывает автор.

Сделанные замечания не снижают научную и практическую ценность работы, выполненной А.С.Стопоревым, а обоснованность выдвинутых на защиту положений, не вызывает сомнений.

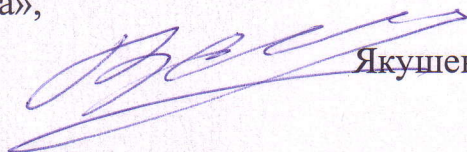
## Заключение

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что по своей актуальности, новизне, объёму и достигнутым результатам диссертационная работа Стопорева А. С. «Газовые гидраты в нефтяных суспензиях» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия и соответствует всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Стопорев Андрей Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Стопорева А.С. заслушан и утвержден на заседании кафедры разработки и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, протокол N 5 от 25 марта 2016 года.

Профессор кафедры разработки и  
эксплуатации газовых и  
газоконденсатных месторождений  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Российский государственный университет нефти и газа  
(национальный исследовательский университет)  
имени И.М.Губкина»,

д.г.-м.н.



Якушев Владимир Станиславович

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т., д. 65

e-mail: [yakushev.v@gubkin.ru](mailto:yakushev.v@gubkin.ru)