

**Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Стопорева Андрея Сергеевича
«Газовые гидраты в нефтяных суспензиях»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия**

В настоящее время исследования газовых гидратов проводятся во всем мире весьма активно. Прежде всего это связано с наличием значительных ресурсов газогидратного газа (газовые гидраты как нетрадиционный источник углеводородного сырья), а также с необходимостью сокращения операционных затрат на предупреждение гидратообразования в системах нефтегазодобычи. Классической областью газогидратных исследований является изучение фазовых равновесий «вода - природный газ (метан и его гомологи) - газовые гидраты». В настоящее время накоплено значительное количество экспериментальных и теоретических данных по термодинамике и теплофизике этих систем, исследуется кинетика образования твердой гидратной фазы, в том числе в присутствии различных классов ингибиторов гидратообразования (термодинамических, кинетических и их комбинаций). Важное направление – изучение метастабильных состояний газогидратов как в природных условиях, так и в системах сбора и промышленной подготовки нефти и газа. Исследования гидратов находятся на стыке различных научных дисциплин и носят ярко выраженный междисциплинарный характер. В гидратной проблематике задействованы различные методы физической химии, современные методы кристаллографических исследований, теоретические результаты по термодинамике фазовых равновесий и молекулярного моделирования, особо важными являются кинетические исследования. В настоящее время большая часть гидратных исследований концентрируется вокруг решения практических задач газовой и нефтяной промышленности.

Актуальность направления работы. Актуальность диссертационной работы А.С. Стопорева определяется основными направлениями современных гидратных исследований и связана с недостаточно изученным и перспективным объектом физико-химических исследований – газовыми гидратами в нефтяных суспензиях. Выбор объекта исследований обусловлен практическими потребностями нефтегазовой отрасли на современном этапе. Это проблемы транспортировки природного газа и нефти, прежде



всего при трубопроводном транспорте. Газовые гидраты в нефтяных системах изучены совершенно недостаточно, они могут оказывать существенное влияние на технологические характеристики трубопроводного транспорта природного газа и нефти. Поэтому экспериментальное исследование гидрато-нефтяных суспензий, проведённое в диссертационной работе, представляет научный и практический интерес.

Научная новизна работы. Новизна работы выражается как в постановке основных целей диссертации, так и в полученных оригинальных результатах. Новизна целей исследования состоит в том, что ранее исследований процесса нуклеации гидратных частиц в водо-нефтяных эмульсиях практически не проводилось. Это обусловлено технической сложностью экспериментальных методик исследования образования гидратных зародышей в водо-нефтяных эмульсиях и проблемами, связанными с идентификацией растущих гидратных частиц в нефтяной матрице. Получены новые научные результаты по образованию гидратных частиц в водо-нефтяных матрицах различного типа. В частности, по равновесным условиям гидратных фаз в нефтяных суспензиях и по индукционному периоду гидратообразования. К наиболее важному научному результату диссертационного исследования можно отнести обнаружение нового аспекта эффекта самоконсервации для малых гидратных частиц размерами в десятки микрометров в нефтяных суспензиях при температурах ниже нуля градусов Цельсия.

Практическая значимость. Практическая значимость диссертационной работы определяется полученными в ходе исследований физико-химическими результатами. Результаты данного исследования могут быть востребованными при разработке новых технологических решений в области транспортировки нефти природного газа. В частности, эффект самоконсервации частиц гидратов природного газа может послужить основой для разработки технологий совместного трубопроводного транспорта нефти и природного газа. Результаты исследований по влиянию нефти на индукционный период и условия образования газовых гидратов представляют практическую значимость для оценок рисков образования газогидратных пробок при трубопроводной транспортировке нефти и попутного нефтяного газа.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы достаточно полно представлены в 5 статьях, опубликованных в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и в международные системы цитирования, а также 20-ти тезисах докладов, представленных на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации отражает содержание диссертационной работы.

Структура диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 190 наименований и приложения. Диссертационная работа изложена на 147 страницах и включает 11 таблиц и 68 рисунков. Работа носит в основном экспериментальный характер.

Во введении представлены актуальность работы, степень разработанности темы диссертации, сформулированы цели работы, научная новизна, практическая значимость и защищаемые положения. Также изложена методология и методы диссертационного исследования, отмечен личный вклад автора. Даны сведения об апробации материалов диссертации в публикациях и в докладах на научных конференциях. Следует отметить наличие полезного раздела о степени разработанности темы, что не всегда встречается в диссертационных работах. Поставленные цели работы, как нам представляется, несколько сужены по сравнению с полученными результатами. Практическая значимость во введении представлена в общем виде.

Первая глава представляет собой достаточно профессиональный обзор литературы по теме диссертации. В обзоре даны основные сведения по кристаллографической структуре клатратов на примере гидратов метана и его гомологов, рассмотрены фазовые диаграммы систем с клатратообразованием, значимых в нефтегазовой промышленности, таких как «вода/углеводороды», а также гидратообразование в многокомпонентных системах. Дан обзор экспериментальных данных по эффекту самоконсервации гидратов углеводородных газов. Рассмотрены вопросы, связанные с образованием гидратов в многофазных потоках при добыче нефти, а также физико-химические аспекты образования, роста и разложения газовых гидратов в водонефтяных эмульсиях. Следующий раздел обзора посвящён теоретическому

описанию нуклеации газовых гидратов в процессе их образования и экспериментальным методам её изучения. Проведён детальный обзор имеющихся моделей роста, агломерации и разложения гидратных частиц в водонефтяных суспензиях. Указаны направления исследований, представленные автором в диссертации.

Во второй главе детально описана техника экспериментов, состав химических реагентов (нефтей и эмульсий) и экспериментальные методики, использованные в диссертационной работе для получения нефтяных эмульсий и изучения гидратообразования в них. Особое внимание уделено экспериментальному оборудованию для изучения термобарических условий равновесий изучаемых фаз методом скачка давления. Приведены схемы экспериментальных установок, даны технические характеристики оборудования, задействованного в гидратных экспериментах. Описаны методики получения нефтяных гидратных суспензий и методики их исследования с целью определения размеров гидратных частиц с использованием оптической и электронной микроскопии, а так же их структуры с использованием методов рентгеноструктурного анализа. Описаны экспериментальные методики исследования газовых гидратов методом термоволюмометрии, а также методика по исследованию индукционных периодов образования гидрата метана в водонефтяных эмульсиях в режимах постоянного и переменного переохлаждения. Дано изложение методики по исследованию частиц льда с помощью тепловизора. В конце главы приводится оригинальная методика получения гидратной пробки (гидрата диоксида углерода) в проточном реакторе. В целом, вторая глава наглядно свидетельствует о значительном опыте соискателя, который вполне подготовлен к дальнейшей научной работе в области экспериментальных термодинамических и кинетических исследований.

В третьей главе диссертационной работы приведены полученные экспериментальные результаты и проведено детальное их обсуждение. Глава состоит из четырех взаимосвязанных разделов, имеющих также и самостоятельное значение. Как положительный момент отметим детальное описание результатов экспериментов, особенности их воспроизводимости и тщательность обработки экспериментальных данных. Впечатляет использованный экспериментальный инструментарий.

В первом параграфе экспериментально рассмотрено влияние нефтей на равновесные условия гидратообразования. Наблюдаются небольшие (по сравнению с объемной фазой) эффекты. Сделано достаточно обоснованное допущение, что наблюдаемые превышения температур разложения гидратов над равновесными (без нефти) имеют кинетическую природу. Поэтому делается вывод, что в гидратных суспензиях влияние нефти на равновесные условия гидратообразования практически отсутствует.

Во втором параграфе исследуются особенности нуклеации частиц гидрата метана в водонефтяных эмульсиях. Нуклеация частиц гидрата метана и льда изучалась методами термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии под давлением в изо- и политермическом режимах. Выделены четыре характерных типа термограмм. Показано, что индукционный период при образовании гидрата из эмульсий воды в нефти имеет тенденцию увеличиваться при увеличении плотности нефти и при увеличении содержания в нефтях тяжелых компонентов. Отмечено, что нуклеация частиц гидрата метана на каплях воды, эмульгированных в органической жидкости, зависит от состава границ раздела органическая фаза–вода, вода–минеральная частица и может протекать одинаково в различных по химической природе дисперсионных средах при условии модификации этих границ одними и теми же агентами. Последний вывод желательно подкрепить дальнейшими исследованиями.

В третьем параграфе исследуются кинетика гидратообразования (динамика газопоглощения) при образовании суспензий гидрат метана/нефть (декан, толуол) из эмульсий вода/нефть (декан, толуол). Показано, что увеличение содержания в нефти смолисто-асфальтовых веществ и парафинов приводит к уменьшению скорости гидратообразования. Полученные закономерности соискатель связывает с ограничением диффузии метана к поверхности воды, а также с составом среды, влияющим на морфологию гидрата, формирующегося на поверхности водных капель. На перспективу предложена методика получения гидрата из водонефтяной эмульсии в проточном реакторе.

В четвертом параграфе исследуется кинетика разложения суспензий газовых гидратов в нефтях при отрицательных по Цельсию температурах. Речь идет о разложении замороженных суспензий гидрат метана/нефть, а также суспензий гидрат

этана (пропана, диоксида углерода и смеси метан–этан–пропан) /нефть. Подчеркнем определенную оригинальность методик проведения экспериментов по разложению гидратных суспензий.

В качестве важного научного результата отметим обнаружение наличия эффекта самоконсервации для диспергированных в нефтях весьма мелких (несколько десятков микрометров) частиц гидратов. При этом их самоконсервация оказывается эффективней, по сравнению с объёмной фазой гидрата (в отсутствии нефти). Тогда как в случае суспензий гидрата метана в декане и толуоле самоконсервация не наблюдается вообще. Дано качественное объяснение полученных результатов. Соискатель обоснованно полагает, что наличие эффекта самоконсервации связано с возможностью образования плотной ледяной оболочки на поверхности частиц гидрата именно в суспензии нефти. А формированию ледяной оболочки способствует слой тяжелых гидрофобно-гидрофильных компонентов нефти (асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты), адсорбирующихся на поверхности гидратных частиц. Полученные в этом параграфе результаты имеют практическую направленность.

Замечания по диссертационной работе

1. По структуре и оформлению работы. В целом диссертация хорошо оформлена, материал изложен в форме, удобной для чтения. Но имеется ряд технических замечаний. Следует отметить несколько затянутое изложение актуальности работы во введении. Названия глав первой главы (литературный обзор), второй главы (экспериментальная часть) и третьей главы (результаты и обсуждение) было бы лучше конкретизировать. Третья глава вполне могла быть разбита на две самостоятельные главы. Положительный момент – наличие выводов по параграфам третьей главы (но они могли бы быть и более детализированными). При этом выводы в конце второй главы по экспериментальным методикам не приведены.

2. По терминологии. Нечетко дифференцированы термины «индукционный период» и «достижимая степень переохлаждения». Вместо «углекислый газ» следовало бы использовать название «диоксид углерода» (согласно рекомендациям ИЮПАК). Вместо «тепло» лучше использовать термин «теплота». Можно также отметить наличие некоторого количества опечаток и стилистических ошибок.

3. Касательно экспериментальных условий гидратообразования (параграф 3.1) - не приведены экспериментальные точки (результаты даны только в графической форме). В качестве пожелания отметим целесообразность детального анализа вопроса, какие из компонентов нефти являются кинетическими ингибиторами гидратообразования, какие антиагломерантами, а какие индифферентны.

4. Относительно проведения исследований в реакторе проточного типа, то они только начаты соискателем (поэтому их вполне можно было исключить из текста диссертации). Разумеется, что исследования образования и разложения гидратов в проточном реакторе следует продолжить (т.к. они лучше моделируют промышленные условия).

5. Методика использования рентгеновского излучения синхротронного происхождения для характеристики гидратов в нефти недостаточно детально описана в тексте.

6. По самоконсервации малых гидратных частиц в нефтяных суспензиях. Механизм эффекта ещё не вполне прояснен и его следует изучить в дальнейшем более детально. Экспериментальные результаты говорят о возможности контроля стабильности частиц газовых гидратов путем адсорбции на их поверхности отдельных компонентов нефти. Поэтому целесообразно запланировать проведение подобных исследований (на фракциях нефти, асфальтенах и пр.).

Сделанные замечания носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, а также не затрагивают ее основных выводов и защищаемых положений.

Подводя итоги отметим, что экспериментальная работа А.С. Стопорева в целом производит весьма хорошее впечатление. Это обусловлено наличием большого объема новых экспериментальных данных и их практической привязкой к кинетике гидратообразования и консервации гидратов в нефтяных системах, а также к ингибиторной проблематике.

Диссертационное исследование носит законченный характер. Апробация результатов работы проведена в авторитетных изданиях международного уровня, количество публикаций превышает необходимый минимум, установленный ВАК

