

## ОТЗЫВ

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

### **Актуальность темы диссертационной работы.**

Любое природное месторождение нефти содержит попутный газ и растворы солей. Вследствие этого в подходящих термобарических условиях в трубопроводах возможно образование газогидратных пробок, а также отложений из высокомолекулярных компонентов нефти. В связи со сложностью состава систем «нефть – рассол – газогидрат» изучение условий образования, роста и разложения газогидратов в водонефтяных эмульсиях до сих пор было недостаточно изучено, особенно применительно к условиям Российской Арктики. Поэтому системное статистическое изучение и уточнение фазовых равновесий, кинетики и механизма указанных процессов при температурах добычи, транспортировки и хранения нефти и газа из Сибирских месторождений, проведенное А.С. Стопоревым, является актуальным и имеет несомненный научный и практический интерес.

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из списка сокращений, введения, трех глав (обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключения, сводки основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, включающего 190 наименований. Объем диссертации составляет 147 страниц, включая 68 иллюстраций, 11 таблиц, а также двух приложений с 18 рисунками статистических распределений капель воды в эмульсиях, и 108 термических изображений их замерзания.

**Во введении** автор раскрывает актуальность темы, степень ее предыдущей разработки, обосновывает ее научную и методологическую новизну, практическую значимость, формулирует цели и задачи исследования, а также основные положения, выносимые на защиту. Здесь выделены три аспекта проблемы, которые прежде были мало разработаны: исследования образования и устойчивости гидратов в нефтяных суспензиях, самоконсервации частиц газогидратов размером менее 50 мкм при температурах ниже 0°C, и процессы образования (нуклеации) газогидратов в водонефтяных эмульсиях. Представлены апробация, публикации и степень достоверности результатов исследований, соответствие их заявленной специальности.

**Первая глава диссертации** посвящена обстоятельному аналитическому обзору современного состояния химии газовых гидратов, описанию их состава, и кристаллической структуры, равновесных фазовых диаграмм, влиянию макро- и микро-состава смесей и нефтяных эмульсий на образование, самоконсервацию и разложение газогидратов. Отмечены высокомолекулярные вещества, являющиеся основными эмульгирующими агентами для образования водонефтяных эмульсий. С другой стороны эти вещества могут также приводить к образованию асфальтено-парафиновых отложений. (АСПО). Однако некоторые нафтеновые кислоты



предотвращают их образование. Выделены вещества, замедляющие нуклеацию суспензий газогидратов (ингибиторы), и предотвращающие их агломерацию. Отмечено, что некоторые подобные вещества могут входить в состав самой нефти. Проведен анализ более 60 публикаций по физико-химическим аспектам кинетики образования и роста суспензий газовых гидратов, включающий как первичные теоретические описания, так и разнообразные статистические экспериментальные исследования, использующие комплексные термические и оптические методики наблюдения и измерения, а также подбор некоторых модельных систем. На этой основе автор конкретизировал постановку целей диссертационной работы, выделив в ней 4 основные задачи. 1. Уточнение равновесных условий образования газовых гидратов из эмульсии «вода – нефть». 2. Получение экспериментальных статистических данных по инкубационным временам кристаллизации газогидратов и величинам переохлаждений до момента появления первого центра кристаллизации гидрата метана из эмульсий «вода – нефть», и моделирующих нефть жидкостей, включая получение нефтяных суспензий газовых гидратов метана, этана, пропана, их смесей и углекислого газа, а также определение закономерностей их разложения при температурах ниже 0°C. 3. Разработка методики получения газогидратной пробки в проточном металлическом реакторе, и ее последующая характеристика. 4. Разработка методики отмывки от нефти гидрата метана.

**Во второй главе** описаны используемые реактивы и нефти, методики приготовления эмульсий вода/нефть, синтеза суспензий гидрат/нефть (органическая жидкость), отмывки гидрата метана от матицы нефти, и методы исследования физико-химических свойств изучаемых систем. Кроме того в качестве жидкостей для сравнения были выбраны декан, толуол и их смеси с асфальтеносмоло-парафиновыми отложениями (АСПО), а в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) для стабилизации некоторых эмульсий – гидрофобный неионогенный Span-80, сорбитан моноолеат (Sigma Aldrich).

Равновесные кривые образования, разложения гидрата метана в системах определяли методом скачка давления. Нефтяные суспензии этого гидрата синтезировали в «бомбах» высокого давления. Фракционирование по размеру такой суспензии, замороженной в жидком азоте, проводили на колонке сит на 5 фракций. Дифрактометрические исследования гидрата метана выполнены на синхротронном ускорителе ИЯФ СО РАН, а также на дифрактометре Bruker D8 Advance (ЦКП ИГиЛ СО РАН). Температуру разложения гидратов определяли волюмометрически по известной методике. Инкубационные периоды образования гидрата метана из водонефтяных эмульсий определяли во фторопластовых ячейках в установке высокого давления в режиме постоянного и переменного переохлаждения. Распределения температур при кристаллизации льда из эмульсии вода/нефть на межфазной поверхности жидкость-воздух проводили с помощью тепловизора в ИТ СО РАН. Другое экспериментальное оборудование, включая реактор для получения гидратной пробки, и практически все методики являются авторскими.

В первом разделе основной третьей главы методом скачка давления были исследованы равновесные моновариантные кривые «богатая водой жидкость – газовый гидрат – газ» для гидратов, образующихся в различных системах: углеводородный газ (метан, этан, пропан, смеси углеводородов 1, 2) – эмульсия вода/нефть (смесь 1 (метан – 69.6%, этан – 21.6%, пропан – 8.8%) и смесь 2 этих компонентов (64.6%, 25.1%, 10.3%, соответственно). Анализ полученных данных показал, что наличие нефти не влияет на равновесные условия гидратообразования в случае метана и этана, тогда как для пропана и газовых смесей экспериментально регистрируются заметные отличия условий гидратообразования в водонефтяных эмульсиях и объемной фазе воды. В итоге сделан вывод, что в нефтяных дисперсных системах влияние нефти на равновесные температуры гидратообразования отсутствует либо мало, а наблюдаемые отклонения носят кинетический характер. С другой стороны уже в этих экспериментах была обнаружена зависимость вероятности появления в образце газогидрата от объема образца.

Поэтому далее в разделе 3.2 описаны эксперименты по кинетике образования твердых частиц газогидратов и льда в эмульсиях воды в нефти методами термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) под давлением. Обнаружены четыре характерных типа кривых ДСК, отличающихся одним или двумя экзотермическими асимметричными эффектами с четкими максимумами на стадии охлаждения, либо совокупностью одного максимума и серией мелких эффектов как на стадии охлаждения, так и при нагреве. На основе анализа температур эндоэффектов и предшествующих знаний сделано отнесение наблюдаемых экзоэффектов к образованию льда или гидрата. Отмечено также, что тип регистрируемой термограммы определяется сортом нефти, взятой для приготовления эмульсии. Использование тепловизионной съёмки подтвержден механизм замораживания льда в водонефтяных эмульсиях, сопровождающийся перескоком образования льда между каплями (контактная нуклеация).

Более детально в системных статистических экспериментах с постоянным или переменным переохлаждением растворов изучены функции распределения времен выживания (для экспериментов при постоянном переохлаждении) либо функции распределения величин переохлаждения (для экспериментов при переменном переохлаждении), соответствующих началу термических эффектов. Эксперименты с постоянным переохлаждением четко показали, что процесс нуклеации является нестационарным, а скорость нуклеации газогидратов  $J$  в водонефтяных эмульсиях замедлена по сравнению с образованием их из чистой воды. Отмечены возможные причины различия величин  $J$  в различных жидкостях, среди которых существенна скорость диффузии газа и наличие гетерогенностей. Поскольку плотность жидкостей является более просто измеримой величиной, построен полезный график зависимости  $J$  от плотности дисперсионной среды, указывающий на линейное падение  $J$  с возрастанием плотности (Рис.33 - б, стр.76).

В постановке и описании политермических экспериментов на большом числе дисперсионных сред автор использует построение таблицы и разнообразных

зависимостей для долей закристаллизовавшихся проб как для газогидратов, так и льда, удачно обобщая данные по разбросу величин переохлаждений и его среднему значению для всех изученных сред.

В разделе 3.3 проведено изучение кинетики газопоглощения и кристаллизации твердых газогидратов при образовании суспензий гидрат метана/нефть из эмульсий вода/декан, вода/толуол и вода/нефть, и в ряде случаев четко разделены процессы растворения метана в среде и образования гидрата метана. Измерение давления на входе и выходе проточного реактора при образовании гидрата углекислого газа позволило проследить образование гидратной пробки.

В завершающем разделе 3.4 диссертации подробно изучены процессы разложения замороженных суспензий газогидрата метана в различных средах, и частично суспензий этана, пропана, их смесей, и диоксида углерода в нефти ГМ, ВчМ, и РМ при их нагреве от  $-160$  до более  $+10^{\circ}\text{C}$ . Здесь обнаружено и описано явление самоконсервации мелких частиц газогидратов метана, этана, пропана, и углекислого газа. Диссертация завершается заключением, и 7-ю обобщающими пунктами основных результатов и выводов.

#### **Замечания.**

Несмотря на высокий научный уровень полученных результатов, работа не лишена отдельных недостатков и недочетов.

1. Название диссертации включает только объект исследования.
2. В обстоятельном аналитическом обзоре пропущены отдельные литературные источники, весьма важные для последующего обсуждения и интерпретации результатов по кинетике кристаллизации газогидратов и льда.

а) Формула (7) по скорости нуклеации в диссертации только частично раскрыта в формуле (18, 20) (стр.33), где добавлен множитель  $v = v_0 [- U_d/kT]$  (стр.35). Здесь  $v$  – частота встраивания кластеров  $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическую решетку зародыша,  $U_a$  – энергия активации этого процесса. Однако в формуле (7) не раскрыт еще один множитель, входящий в более полное описание скорости нуклеации « $\exp[- U_d/kT]$ », где  $U_d$  – энергия активации диффузии атомов (молекул) в жидкости [183, с.8-9]. Иногда вместо  $U_d$  используется энергия активации вязкости жидкости  $U_v$ , поскольку  $U_d$  и  $U_v$  близки по величине. Фактор Зельдовича обычно равен 0.5, поэтому основной вклад в понижение скорости нуклеации газогидратов вносит не плотность жидкости как таковая (стр.76-78), а именно коэффициент диффузии и вязкость жидкости (Скрипов В.П. Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. 1984). Отдельно надо было указать на стр.76-77 зависимость периода нестационарности  $\tau$  (time lag) от переохлаждения ( $\Delta T$ ), и вязкости ( $\eta$ ) жидкости (литература 4, 112-114 из монографии [183], формула (48), с.19). Поскольку  $\tau$  прямо пропорционально  $\eta$ , то это соответствует результатам диссертации, Рис.33-а.

б) Многофакторные результаты исследования кинетики нуклеации газогидратов при переменном переохлаждении (3 глава, п.3.2.3, стр.78-92) полезно было сравнить с немонотонной зависимостью кинетики нуклеации солей в водных растворах. Кидяров Б.И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для

оптоэлектроники. Автореферат дисс. на соискание ученой степени д.ф.-м.н. Новосибирск.2013, Рис.17.

в) Далее, автор рассматривает только гетерогенный и гомогенный механизм нуклеации, и фактически упустил из виду специфику начальной нано-стадии процесса нуклеации, и механизм по-стадийной нуклеации (one step nucleation, two step nucleation, three step nucleation). Vekilov P.G. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution // *Nanoscale*. 2010. V. 2. P.2346-2357. В тоже время функция распределения времени выживания в растворе АСПО в декане (с.76, Рис. 33-а диссертации) соответствует по-стадийному в 3 этапа процессу нуклеации, а именно трех-барьерному процессу нуклеации с максимумом скорости  $J(t)$  при некоторой длительности процесса, [183, с.42 Рис.19, III, 4]. Этот фундаментальный результат без сомнения необходимо было отметить в научной новизне диссертации.

г) При изучении и анализе образования гидратных пробок необходимо еще провести статистические эксперименты по кристаллизации газогидратов в металлическом сосуде, а не только во фторопластовых ячейках. Это обусловлено электростатическим вкладом в процесс нуклеации токопроводящих подложек. Tiller W.A., Takahashi T.R. The electrostatic contribution in heterogeneous nucleation theory: pure liquids // *Acta metallurgica*. 1969, V.17, №4, p.483 - 486.

3. Кроме ингибиторов кристаллизации газогидратов желательным было отметить и стимуляторы их образования, тем более что это изложено в публикации работы сотрудников ИНХ СО РАН и других институтов СО РАН, НГУ и Тюменского государственного университета нефти и газа. A.N. Nesterov, A.M. Reshetnikov, A.Yu. Manakov, et al. Promotion and inhibition of gas hydrate formation by oxide powders // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. V.204. P.118 - 125.

4. В надписях на рисунках 41, 42 необходимы несколько более детальные обозначения: Толуол-Т, Декан – Д. Подписи к этим и к другим рисункам также должны быть более развернутыми. Например: кривые времен выживания...(Рис.36- а, -б), температурные кривые выживания...(Рис.37), типичный вид временной зависимости температуры в экспериментах с постоянным переохлаждением. (Рис.32 - а, -б), зависимость температурных параметров кривых выживания... (Рис.38-40). В подписях Рис.44-47 не отмечена температура процесса.

Сделанные выше замечания касаются интерпретации результатов исследований по кинетике кристаллизации газогидратов, и совершенно не снижают общую положительную и высокую оценку работы, выполненную на современном научном уровне и содержащей ряд новых оригинальных результатов. Необходимо еще раз отметить большую сложность объектов исследования, и процессов в них протекающих. Несомненным достоинством работы является хороший аналитический обзор, охватывающий ключевые проблемы, правильная постановка научных задач диссертации, последовательность и большой объем проведенных экспериментов, и в основном вполне правильная интерпретация полученных новых результатов. Кроме общей актуальности работы четко прослеживается ее региональная составляющая:

«Сибирские» объекты исследования (нефть и газогидраты), «Сибирские» соавторы работ из Томска и Якутска, поддержка работ интеграционными проектами СО РАН.

Фундаментальную значимость имеют как разнообразные «авторские» методы, и аппаратура для исследований, так и новые результаты по самоконсервации определенных размеров газогидратов ниже 0°C, по «эстафетному» механизму кристаллизации капель в эмульсиях, по зависимости периода нестационарности и постатийного механизма кристаллизации от состава эмульсий, которые будут востребованы в дальнейших исследованиях на новых природных и модельных объектах. Практическая значимость работы несомненна, поскольку в настоящее время добыча нефти и газа смещается в северные районы и на шельф, что делает более вероятным образование газогидратных пробок в промысловых трубопроводах и (возможно) стволах скважин.

Диссертация А.С. Стопорева является вполне завершенной научно-исследовательской работой. Соблюдены необходимые принципы соответствия диссертации критериям, установленным п. 9 «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.: соответствие целей и задач исследования; автореферат соответствует содержанию диссертации и содержанию опубликованных работ, а также видно четкое соответствие темы диссертации и научной специальности. Автореферат и диссертация аккуратно оформлены, иллюстрированы графиками, таблицами, приложениями. Основные научные положения диссертации полностью отражены в 5-ти ведущих рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих требованиям ВАК РФ, в материалах и тезисах докладов 20-ти конференций, где проходила апробация работы.

На основании вышеизложенного считаю, что по актуальности, новизне, несомненной достоверности и практической значимости результатов работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Стопорев Андрей Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,

Доктор физико-математических наук

Киляров Борис Иванович

Подпись Б.И. Килярова заверяю:

Ученый секретарь ИФП СО РАН.

к.ф.-м.н.

С.А. Аржанникова

