

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

обособленного подразделения «Институт проблем нефти и газа СО РАН»
Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН»

Диссертационная работа «Особенности образования и разложения гидратов природного газа в обратных эмульсиях» выполнена в лаборатории техногенных газовых гидратов №3 Института проблем нефти и газа СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Корякина Владилина Владимировна работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт проблем нефти и газа СО РАН» в должности инженера-исследователя (2008-2012 гг.) и в должности младшего научного сотрудника (с 2012 г. – 2018 гг.), с 2019 г. – в должности младшего научного сотрудника в обособленном подразделении «Институт проблем нефти и газа СО РАН» Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН».

В 2008 г. окончила «Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова»¹ с присуждением квалификации «Химик» по специальности «Химия».

С 2008 по 2010 гг. обучалась в очной аспирантуре ФГБУН «Институт проблем нефти и газа СО РАН» (ИПНГ СО РАН). Удостоверение №334 о сдаче кандидатских экзаменов по иностранному языку (английский язык) и истории и философии науки выдано 17.06.2019 (№15600-01-6541) Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Федеральный Исследовательский Центр «Якутский научный центр СО РАН».

¹ – На основании Распоряжения Правительства РФ №499-р от 2 апреля 2010 г. государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Якутский государственный университет имени М.К. Аммосова» реорганизован в Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

Справка №97-05 от 10.04.2019 о сроках обучения в аспирантуре и сдаче кандидатского экзамена по специальности 02.00.04-физическая химия выдан Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук».

Научный руководитель – доктор технических наук, доцент Шиц Елена Юрьевна. С 01.12.2003 по 07.04.2017 гг. являлась заведующим лабораторией техногенных газовых гидратов ФГБУН ИПНГ СО РАН, в связи со сменой постоянного места жительства и выходом на пенсию, временно не работает.

Диссертационная работа Корякиной Владилины Владимировны «Особенности образования и разложения гидратов природного газа в обратных эмульсиях» выполнена в соответствии с основными направлениями научных исследований ФГБУН Института проблем нефти и газа СО РАН и является составной частью программы фундаментальных исследований программы СО РАН: IX.131.4. «Научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья в Сибири в XXI веке», по направлению IX.131. «Геология месторождений углеводородного сырья, фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа, научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья» (№ 0377-2018-0002, 2013-2020 гг.).

Диссертационная работа Корякиной В.В. изложена на 129 страницах и состоит из введения, 4-х глав, выводов, библиографического списка из 149 наименований и 5 приложений. Содержит 32 рисунка и 20 таблиц.

Диссертационная работа «Особенности образования и разложения гидратов природного газа в обратных эмульсиях» Корякиной Владилины Владимировны было рассмотрено на расширенном заседании Объединенного ученого совета обособленного подразделения «Институт проблем нефти и газа СО РАН» Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН» (Протокол №2 от 13.09.19).

Цель работы: Выявить физико-химические особенности и определить параметры процессов, протекающих в водонефтяных эмульсиях обратного типа, при образовании и разложении в их среде гидратов природного газа.

В диссертационной работе Корякиной В.В. поставлены и решены следующие научно-исследовательские задачи:

1. Исследование механизмов нуклеации, кинетических характеристик процесса образования гидратов природного газа в среде эмульсий "вода-в-нефти" с содержанием водной фазы 20-80 мас.%;
2. Определение влияния количества водной фазы в эмульсиях нефти на степень ее связывания в гидрат природного газа, а также на устойчивость клатратного соединения при разложении его в среде эмульсии «вода-в-нефти»;
3. Исследование морфологии гидратов природного газа в зависимости от количества водной фазы в эмульсиях нефти и изменения дисперсности эмульсий в процессе гидратообразования;
4. Определение термодинамических условий и компонентного состава газогидратов, формирующихся в системе "вода-в-нефти – природный газ".

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования механизмов нуклеации и кинетических характеристик процесса образования гидратов природного газа в обратных эмульсиях нефти с содержанием воды 20-80 мас.%;
2. Результаты изучения процесса разложения гидратов природного газа в среде обратных эмульсий нефти;
3. Данные о термодинамических условиях образования, составе, морфологии, устойчивости гидратов природного газа, формирующихся в обратных эмульсиях нефти, с содержанием воды 20-80 мас.%.

По работе были заданы следующие вопросы:

1. Что конкретно автор имеет ввиду под термином «морфология гидратов»?
2. Почему в составе гидрата природного газа, полученного в нефтяной среде, происходит накопление тяжелых гомологов, в частности, пропана?
3. Как автор объясняет отсутствие существенного влияния нефтяной матрицы на термодинамические условия гидратообразования природного газа? Какие факторы могут отвечать за такой характер влияния матрицы нефти на температуру и давление образования гидрата?
4. Каков физико-химический механизм укрупнения капель водной фазы в процессе гидратообразования в эмульсионной среде?
5. Как производили расчет кинетических параметров образования и разложения гидратов в методе ДСК?
6. Почему в работе был использован метод Аврамы для подсчета кинетических параметров гидратообразования?

7. Как рассчитывали размер толщины пленки гидрата природного газа в эмульсиях нефти?

На все вопросы соискатель уверенно дал исчерпывающие ответы.

С поддержкой работы выступили: д.т.н. А.А. Охлопкова.

В целом, диссертационная работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и представляет собой законченную научно-исследовательскую квалификационную работу, результаты которой вносят вклад в физическую химию газогидратных соединений, в частности в кинетику и механизмы их образования в сложных углеводородных системах.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение.**

Диссертационная работа **актуальна.**

Актуальность работы прежде всего обусловлена необходимостью изучения физико-химических свойств и особенностей кинетики и механизмов образования и разложения гидратов смесей углеводородных газов, в том числе природного происхождения, в эмульсиях нефтей, и установление взаимосвязи содержания воды и типа эмульсии с термодинамическими условиями и скоростями образования гидратов природного газа, с их устойчивостью, составом и морфологией.

Кроме того, знание фундаментальных физико-химических параметров, механизма процессов образования/диссоциации, свойств гидратов природных газов, получаемых в эмульсиях нефтей является одним из ключевых факторов успешного и эффективного освоения высокообводненных нефтегазовых месторождений, расположенных в регионах Крайнего Севера, Восточной Сибири и Арктики путем создания принципиально новых методов предотвращения образования твердых отложений, а также для совместной транспортировки нефти и природного газа в суспендированной газогидратной форме.

Научная новизна:

- Впервые определены зависимости преобладающего механизма нуклеации газогидратов и морфологии их скоплений в системе «вода-в-нефти - природный газ» от количества водной фазы в составе эмульсии нефти;
- Впервые определен стехиометрический состав гидратов природного газа, полученных в эмульсиях нефти с содержанием водной фазы от 20 до 80 мас.%;
- Впервые установлено, что в микрообъемах обратных эмульсий нефти термодинамические условия образования гидрата природного газа не зависят от наличия нефтяной матрицы.

Практическая значимость работы

Установлено, что в процессе образования гидратов природного газа и их последующим разложением в среде ВНЭ происходит эффективное (до 98 масс.%) разделение нефтяных эмульсий на непрерывные фазы, что можно практически использовать для обезвоживания добываемого нефтяного сырья.

Полученные результаты могут являться частью данных, необходимых для разработки новых управляемых методов и способов борьбы с образованием газогидратных пробок в скважинах и трубопроводах, особенно при добыче нефти на шельфе и в холодных районах.

Ценность научных работ соискателя заключается в том, что впервые изучено влияние содержания водной среды эмульсий в нефти на физико-химические особенности формирования гидратов природного газа, состав которого имитирует газы природного происхождения, и осуществлено разделение физико-химических параметров гидратообразования по степени влияния водной составляющей эмульсии на интенсивные и экстенсивные факторы. Кроме этого впервые изучены термодинамические условия существования гидратов природных газов в нефтяной среде и показано отсутствие существенного влияния нефтяной матрицы на условия образования гидрата из газовой смеси.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации

Автором работы изучена и проанализирована современная отечественная и зарубежная научная литература, которая непосредственно касается темы исследований и объекта, проведены работы по получению водонефтяных эмульсий (ВНЭ) и изучению их устойчивости. Проведены серии экспериментов и получены кривые газопоглощения в ходе синтеза гидратов природного газа в средах ВНЭ с различным содержанием водной фазы, самостоятельно отработаны методики математической обработки данных дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), получены микрофотографии водонефтяных эмульсий до и после гидратообразования, по которым изучена морфология синтетических гидратов природного газа в эмульсионной среде, содержащей нефть. Обработка всех экспериментально полученных данных проведена автором самостоятельно, а отдельная их интерпретация - совместно с научным руководителем и с соавторами - Ивановой И.К. и Семеновым М.Е., которым автор выражает свою благодарность.

Формулирование цели, определение задач осуществлялось совместно с руководителем.

Синтезы гидратов природного газа в ячейках высокого давления (ЯВД) и микрообъеме – ячейке ДСК-калориметра, были проведены при помощи м.н.с. лаборатории техногенных газовых гидратов М.Е. Семенова, аналитические исследования газовых фаз проводилось совместно с одним из соавторов публикаций – в.н.с., к.т.н. А.Ф. Федоровой.

Методология и методы исследования

В работе синтез гидратов природного газа в эмульсиях нефти проводился в соответствии с методиками получения гидратов природного газа в ячейках высокого давления, и в микрообъемах – в ячейках ДСК-калориметра. Две методики получения гидратов природного газа и ячейки высокого давления разработаны в лаборатории техногенных газовых гидратов ИПНГ СО РАН. Процесс получения гидратов природного газа в эмульсиях нефти проводился в статических условиях без механического воздействия, как в ячейках высокого давления, так и в ячейках ДСК-калориметра. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии высокого давления проведены исследования кинетики, особенностей механизма, термодинамических условий образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти. Методом газо-адсорбционной хроматографии проведены исследования состава природного газа, а также анализ проб газовых смесей, полученных при разложении гидратов природного газа, синтезированных в эмульсиях нефти. Методом оптической микроскопии произведен дисперсионный анализ водонефтяных эмульсий до и после процесса гидратообразования.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность полученных результатов обеспечивается хорошей сходимостью достаточно большого массива экспериментальных данных. В работе имеются результаты, находящиеся в пределах ошибки эксперимента, которые, однако, хорошо согласуются с известными литературными данными. О достоверности и значимости основных результатов работы свидетельствует факт публикаций основных результатов работы в рецензируемых изданиях различного уровня, а также достойная оценка представленных результатов на конференциях как в РФ, так и за рубежом.

Основные результаты исследований докладывались лично автором и обсуждались на IX Всероссийской научно-практической конференции «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-востока России» (10-12 апреля, 2019, г. Якутск), Всероссийском форуме научной молодежи ЭРЭЛ-2016 – работа была отмечена Дипломом I степени (21-25 ноября, 2016, г. Якутск), XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2019” – результаты работы были отмечены Дипломом за Лучший доклад (8-12 апреля, 2019, г. Москва).

Публикации по теме диссертации

В диссертационной работе включены результаты научных исследований, выполненных автором лично и в соавторстве с д.т.н. Е.Ю. Шиц, к.х.н. И.К. Ивановой, М.Е. Семеновым, к.т.н., А. Ф Федоровой.

Основное содержание диссертации изложено в 14 публикациях, из них 7 в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций:

1. **Koryakina, V.V.** Distribution of Water Droplets in Oil Emulsions before and after Hydrate Formation / **V.V.Koryakina**, N.S. Gorokhova // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2020. - Vol. 75, No. 2. – P. 130–134. DOI:10.3103/S0027131420020042
2. **Koryakina, V.V.** Usage of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami Model for the Study of the Kinetics of the Formation of Natural Gas Hydrate in Inverse Oil Emulsions / **V.V.Koryakina**, E.Yu. Shitz// Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases. - 2020. – Vol.22; No. 3. – P. 327-335. DOI:10.17308/kcmf.2020.22/2963
3. **Koryakina, V.** Kinetics Features of Natural Gas Hydrates Crystallization and Dissociation in Water/Crude Oil and Water/Asphaltene-Resin-Paraffin Deposit (ARPD) Emulsions / **V.Koryakina**, I. Ivanova, M. Semenov // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology. - 2020. - Vol. 23, No.2. – P.169-185. DOI: 10.1504/IJOGCT.2020.105453.
4. **Корякина, В.В.** Состав гидратов природного газа и условия их образования в эмульсиях нефти / **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, М.Е. Семенов, Е.Ю.Шиц // Успехи современного естествознания. – 2019. - №3. - С.13-18. DOI: 10.17513/use.37064.
5. Шиц, Е.Ю. Исследование кинетики и механизма роста гидратов природного газа в эмульсиях «вода-в-асфальтосмолопарафиновых отложениях» и «вода-в-нефти» / Е.Ю.Шиц, **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, М.Е. Семенов// Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т.26, №3. – С. 295-304. DOI: 10.15372/KhUR20180305.
6. **Корякина, В.В.** Синтез гидратов природного газа в обратных эмульсиях нефти / **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, Е.Ю.Шиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25, №6. – С. 633-638. DOI: 10.15372/KhUR20170607.
7. **Koryakina, V.V.** Specific features of the growth, composition, and content of natural gas hydrates synthesized in inverted oil emulsions / **V.V. Koryakina**, I.K.Ivanova, М.Е.

Semenov, I.I.Rozhin, A.F.Fedorova, E.Yu. Shits // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2017. - Vol. 90, Issue 8. - P. 1258-1264.DOI: 10.1134/S1070427217080110.

В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

По материалам диссертации также опубликовано 7 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Специальность, которой соответствует диссертация:

Диссертационная работа Корякиной Владимины Владимировны «Особенности образования и разложения гидратов природного газа в обратных эмульсиях» соответствует пунктам 7 "Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация" и 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Расширенное заседание Объединенного ученого совета обособленного подразделения «Институт проблем нефти и газа СО РАН» ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН» считает, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему подготовленного материала, целостности и законченности диссертационная работа Корякиной Владимины Владимировны «Особенности образования и разложения гидратов природного газа в обратных эмульсиях» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

Решение о рекомендации работы к защите

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Особенности образования и разложения гидратов природного газа в обратных эмульсиях» Корякиной Владимины Владимировны принято следующее заключение:

Диссертационная работа «Особенности образования и разложения гидратов природного газа в обратных эмульсиях» Корякиной Владимины Владимировны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании Объединенного ученого совета обособленного подразделения «Институт проблем нефти и газа СО РАН» Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН».

На заседании №2 от 13.09.19 присутствовало 14 из 17 членов ученого совета, в том числе докторов наук – 4 чел., кандидатов наук – 10 чел, кроме членов ученого совета присутствовали: д.т.н., к.х.н., профессор, руководитель образовательной программы ИЕН СВФУ им. М.К. Аммосова А.А. Охлопкова, и к.х.н., доцент, в.н.с. кафедры ВМС и ОХ ИЕН СВФУ им. М.К. Аммосова А.А. И.К. Иванова. Результаты открытого голосования ученого совета: «за» - 13 чел., «против» - 1, «воздержалось» - 0.

Председатель

заседания ученого совета ИПНГ
СО РАН



И.И. Рожин,
д.т.н., к.ф.-м.н.,
заместитель директора по
науке
ИПНГ СО РАН
В.А. Будугаева,
к.т.н., ученый секретарь
ИПНГ СО РАН

Секретарь заседания

