

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ТРУХИНА Ивана Сергеевича “ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ В УЗЛАХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ МОРСКИХ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ ПЛАТФОРМ (НА ПРИМЕРЕ ПРОЕКТА ”САХАЛИН”)”, представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Название диссертации говорит о том, что выбор темы продиктован практическими соображениями. **Во введении** автор диссертации указывает, что наиболее распространенной проблемой при разработке нефтяного месторождения и нефтедобыче является отложение малорастворимых солей (минералов) в инженерных конструкциях, а также коррозия металлических узлов. Эти процессы приводят к существенным материальным издержкам нефтедобычи. Иван Сергеевич отмечает, что данной проблеме посвящено много работ в отечественной и мировой литературе. Однако, для каждого месторождения характерен индивидуальный термобарический режим при выполнении технологического процесса добычи нефти и уникальные гидрохимические свойства пластовых и подтоварных вод, из которых выпадают минеральные отложения. Я полагаю, что **актуальность** работы состоит в комплексном изучении процессов солеобразования на разных стадиях технологического процесса добычи нефти на платформах Пильтун-Астохского месторождения, которые находятся на северо-восточном шельфе о. Сахалин. Комплексный характер исследования включает в себя экспериментальное изучение гидрохимического состава пластовых и подтоварных вод, химический и минералогический состав отложений в технологических узлах нефтедобычи, термодинамического моделирования солеобразования и сравнение модельных расчетов с результатами химического и минералогического состава отложений. Я согласен с автором диссертации в том, что именно комплексный характер исследования позволяет получить важную информацию об осадкообразовании на разных стадиях добычи нефти и в разных узлах технологического оборудования. Полученные комплексные результаты имеют предсказательную ценность, представляющую собой **научную новизну** данной работы. Анализ твердой фазы отложений и гидрохимический состав воды позволили диссертанту указать на слабые места технологической линии и провести ряд корректировочных мероприятий по защите разных узлов и оборудования от солеотложения, в чем я вижу **практическую значимость** диссертационной работы. Следует также отметить, что

Иваном Сергеевичем был применен статистический метод кластерного анализа для установления прорыва морской воды в нефтяные пласты, что является решением важной технологической проблемы и также имеет практическую значимость. К сожалению, **во введении** не был подчеркнут фундаментальный характер исследования, хотя, на мой взгляд, он присутствует. В литературе широко обсуждается фундаментальная проблема – аутигенное минералообразование в природных водах. На мой взгляд, исследование солевых отложений из пластовых и подтоварных вод является частным случаем изучения этой фундаментальной проблемы.

Высокая степень **достоверности** результатов работы, полученных И.С. Трухиным, не вызывает сомнений. Она базируется на использовании комплекса традиционных и новейших методов исследования образцов воды, таких как: капиллярный зональный электрофорез, высокоэффективная жидкостная хроматография, газовая хроматография, атомно-абсорбционная спектроскопия, потенциометрическое титрование. Исследование твердой фазы проводили методами рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа. Статистические расчеты выполняли с применением современных программных комплексов. Дополнительно проводились модельные эксперименты, которые подтвердили о формировании магниезиального кальцита в исследуемых отложениях.

Результаты работы представлены и обсуждены диссертантом на 11 конференциях международного и национального уровня. По материалам диссертации опубликованы 17 печатных работ, 6 из них – в рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

Общий объем диссертации составляет 176 страниц, включая список литературы (227 наименований), 45 рисунков, 6 таблиц, введение, три главы и заключение.

Первая глава представляет собой обширный литературный обзор, который составляет примерно третью часть диссертации. Он состоит из четырех разделов: "Введение", "Пластовые воды нефтяных месторождений", "Отложения в нефтепромысловых системах", "Методы моделирования процессов солеосаждения". В кратком "Введении" дается общая характеристика технологического процесса добычи нефти с точки зрения физической химии, что, безусловно, оправдывает этот раздел. Отмечается, что в зависимости от стадии добычи нефти могут изменяться физико-химические параметры попутно добываемой воды (подтоварная вода), а также вовлечение "посторонних вод" в технологический процесс для поддержания пластового давления. В рассматриваемом случае "посторонней водой" является поверхностная морская вода, находящаяся в непосредственной близости от нефтяной платформы. Именно из пластовых вод, подтоварных вод и их смесей с поверхностной морской водой выпадают солевые

отложения. Поэтому следующий подраздел дает общую физико-химическую характеристику пластовым водам для разных нефтяных месторождений, описывает разные подходы к классификации пластовых вод. Диссертант более подробно останавливается на химической классификации пластовых вод и дает краткое описание методам анализа основных компонентов, входящих в состав пластовых вод, что оправдано и понятно. Например, в этом разделе отмечается важность химического анализа подтоварных и "посторонних" вод, информации о химическом составе добываемых и закачиваемых вод, которая может быть использована для установления источников обводнения нефтяных пластов методом кластерного анализа, что и было реализовано в диссертации. В тоже время в этом разделе автор не всегда высказывает собственный критический взгляд на опубликованные в литературе методы химического анализа пластовых и подтоварных вод. Например, на стр. 26 написано, что "Концентрацию хлорид-ионов чаще всего измеряют аргентометрически – титрованием раствора азотнокислым серебром...", но при этом не указывается, что сероводород и сульфиды приводят к завышенным ошибочным результатам. На стр. 28 автор дает описание методики совместного измерения щелочности и концентрации низших карбоновых кислот, предложенной в работе (Tomson et al., 2006). Диссертант некритично принял на веру данный метод. Известно, что титрование воды морского происхождения в области pH 3.0 – 4.5 приводит к протонизации сульфат-ионов. Эта реакция должна учитываться при обработке кривой титрования (Dickson et al. Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements, 2007, PICES Special Publication, 191 pp.). Игнорирование протонизации сульфат-иона приводит к завышенным значениям концентраций карбоновых кислот. На стр. 29 написано ошибочное утверждение: "Ион NO₃⁻ появляется в пластовых водах под действием денитрифицирующих бактерий: процесс этот протекает при недостатке кислорода в воде и наличии безазотистых органических веществ (крахмала, кислот и др.) [80].... Индикатором роста нитрифицирующих бактерий в таком случае является содержание ионов аммония в пластовых водах [79, 80]". В действительности, нитрат-ионы, как правило, образуются в природных водах в результате жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий в присутствии кислорода.

Третий раздел данной главы посвящен обзору отложениям в нефтепромысловых системах. Уделено внимание фактическим образованиям минералов в местах технологических узлов, органическим отложениям, причинам, вызвавшим формирование этих образований и методам борьбы с отложениями. Особое внимание уделено часто встречаемым отложениям – это карбонаты и сульфаты щелочноземельных металлов,

сульфиды тяжелых металлов, алюмосиликаты. Данный раздел написан достаточно ясно и логично, однако диссертант допустил ошибки редакторского характера: 1) на стр. 37 автор ссылается дважды на одну и ту же статью под номерами [8] и [121]; 2) на стр. 40 написано “селективная флуктуация”, а по смыслу должно быть – ”селективная флокуляция”.

В последнем разделе первой главы дан обзор методам термодинамического моделирования солеосаждения из многокомпонентных растворов электролитов, состав которых соответствует составу пластовых и подтоварных вод. В обзоре рассмотрены разного уровня термодинамические модели образования солевых отложений из многокомпонентных растворов электролитов. Основное внимание Иван Сергеевич, совершенно справедливо, акцентировал на индексе насыщения (SI), который можно оценить в отношении того или иного минерала, из предложенных в литературе моделей. В расчетной формуле индекса насыщения есть идеальная составляющая, которая включает в себя термодинамические константы, являющиеся функцией температуры, давления и концентрации компонентов гетерогенного равновесия, а также неидеальную составляющую – это коэффициенты активности компонентов гетерогенного равновесия, которые зависят от температуры, давления и состава электролита. Очевидно, что модели в первую очередь отличаются способом оценки неидеальной составляющей SI. Обзор включает примитивную полуэмпирическую модель Ланжелье 1936 года, множество моделей, использующих теорию Дебая-Хюккеля и модели, в которых неидеальность учитывается теорией Питцера. На стр. 59 Иван Сергеевич приходит к выводу, что: “К основным недостаткам таких методов можно отнести их способность работать только в определенном интервале параметров, неспособность прогнозирования смешанного осаждения, отсутствие универсальности [175].”. Этот вывод я не полностью разделяю. По моему убеждению, если термодинамические константы выбраны корректно, правильно измерены концентрации компонентов раствора и использована теория Питцера, то предсказания индекса насыщения будут в пределах экспериментальной ошибки. Но эти предсказания могут не соответствовать реальной ситуации для случая нефтедобычи, т.к. рассматриваемые модели не учитывают роль органической и газовой фаз. Поэтому эмпирические знания по отложениям в технологических узлах нефтедобычи остаются актуальными. Автор не всегда последовательно использует обозначения для физико-химических параметров, например, ионная сила обозначается латинской буквой “I” (стр. 51) и греческой буквой “ μ ” (стр. 53, 57). На стр. 56 дается уравнение (12) без вывода и без литературной ссылки. В заключении этой главы Иван Сергеевич остановил свой выбор на программном комплексе “Phreeqc Interactive”, с чем я полностью согласен.

Во **второй главе** (Экспериментальная часть) дается описание объектам исследования, т.е. откуда были взяты образцы пластовых, подтоварных и морских вод и отложений. Указывается географическое положение платформ Пильтун-Астохского месторождения, отмечаются особенности технологической схемы получения нефти, что дает общее представление о термобарических условиях, при которых образуются отложения. Дается краткое описание экспериментального моделирования формирования твердых фаз в образцах подтоварной воды платформ А и Б (стр. 77). В этой главе описываются экспериментальные, статистические методы и методы термодинамического моделирования. В целом, методы, которые используются в диссертации, современные и не вызывают возражения, но их описание в некоторых случаях дается чрезмерно сжато. Например, на стр. 70 указывается, каким прибором были измерены значения рН, но не указываются такие детали как шкала рН, температура, при которой производились измерения, а от этого зависит выбор констант при расчете индекса насыщения (уравнение (25), стр. 75). В работе фактически отсутствует методика описания общей минерализации исследуемых растворов, не указывается температура, при которой получается сухой остаток, что очень важно, т.к. хлорид и сульфат магния образуют кристаллогидраты, которые достаточно устойчивы. На стр. 76 уравнение (27) дублирует уравнение (17) на предыдущей странице. В уравнении (24) ошибочно напечатан подстрочный индекс “CaSO₃”, а надо – “CaCO₃”.

В **третьей главе** (Результаты и Обсуждение) излагается реализация цели исследования, которая включает в себя комплексное изучение гидрохимического состава пластовых, подтоварных вод, морской воды, их смесей, химический и минералогический состав отложений, а также термодинамическое моделирование солеобразования на разных стадиях нефтедобычи. Гидрохимический состав исследуемых вод для платформ “А” и “Б” дан в Таблицах 4, 6. Эти таблицы являются основой для идентификации смешивания морских вод с пластовыми. Используя кластерный анализ и данные Таблиц 4, 6, автор пришел к одному из защищаемых положений диссертации. Полученный диссертантом гидрохимический состав исследуемых вод также был использован для термодинамического расчета индексов насыщения по отношению к ряду карбонатных, сульфатных, алюмосиликатных минералов, оксидам железа и галиту на разных этапах нефтедобычи на платформах “А” и “Б” (Таблицы 11, 12). Результаты расчетов и фактический анализ отложений качественно сравниваются на рисунках 44, 45. Я вполне разделяю точку зрения диссертанта, что согласие между результатами термодинамического моделирования солеотложения и данными прямых наблюдений

вполне удовлетворительное. В работе установлено, что карбонат кальция представлен в форме магнезиального кальцита. Этот важный результат выносится на защиту, он следует из прямых наблюдений, твердой фазы солевых отложений, подтвержден модельными экспериментами, а также согласуется со многими океанографическими находками аутигенных образований карбоната кальция для разных акваторий Мирового океана. В отношении этой главы у меня есть некоторые замечания редакционного характера: 1) В таблицах 11, 12 в первой колонке написано “оксид железа (II,III)”, В соответствии с этой надписью, в колонке 2 следовало бы ожидать формулу Fe_3O_4 (магнетит), а напечатана формула – Fe_2O_3 (гематит); 2) Используя индекс насыщения, диссертант пишет о *вероятности* образования твердой фазы. Более корректно, на мой взгляд, использовать термин о *возможности* образования твердой фазы. Есть замечания общего характера: 1) Найденные в отложениях минералы могут быть терригенные и аутигенные. С этой точки зрения диссертант не обсуждает свои результаты. Для меня, очевидно, что глинистые минералы, найденные в технологических узлах, являются терригенными по происхождению, поскольку они образуются в результате химического выветривания пород; 2) Образование оксидов железа, является продуктом окислительно-восстановительной реакцией, но не реакции осаждения. В этой связи возникает вопрос: что такое индекс насыщения в случае окислительно-восстановительной реакции? Также возникает другой вопрос: для термодинамического расчета возможности образования оксидов железа необходимы данные об окислительно-восстановительных свойствах среды, откуда они были взяты? Окислительно-восстановительные параметры среды нигде не были приведены.

По каждой главе мной сделаны замечания, которые по большей части имеют редакционный характер. Понятно, что эти замечания не затрагивают основных достижений представленной работы, которые сформулированы в разделе **заключение** и с которыми я согласен.

Предложенный диссертантом комплексный подход, включающий гидрохимию пластовых, подтоварных вод, морской воды, их смесей, химический и минералогический состав отложений, экспериментальное моделирование карбонатного осаждения, а также термодинамическое моделирование солеобразования на разных стадиях нефтедобычи дает новые знания о сложных гетерогенных процессах на разных стадиях нефтедобычи и формулирует пути решения практических проблем.

Диссертация Ивана Сергеевича написана ясным языком, с интересом читается. Основное содержание работы изложено в **7-и статьях**, шесть из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК. **Автореферат отражает содержание диссертации.** В

целом я оцениваю работу как важный шаг в понимании образования минеральных отложений на разных стадиях производства нефти.

Диссертационное исследование И.С. Трухина соответствует защищаемой специальности – физическая химия. Диссертация удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям и критериям ВАК РФ. Автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности – 02.00.04 физическая химия.

01 декабря 2020 г.

П.Я. Тищенко

Тищенко Павел Яковлевич, доктор химических наук по специальности 02.00.04, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией гидрохимии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН
690041 г. Владивосток, ул. Балтийская, 43,
Тел./факс: +7(423) 231-30-92, 231-25-73; tpavel@poi.dvo.ru



Чоручную подпісь

УДОСТОВЕРЯЮ
М отделом ТОИ ДВО РАН

01 ДЕК 2020 20 г.

