

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

**СТОПОРЕВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ**

**ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В НЕФТЯНЫХ СУСПЕНЗИЯХ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Манаков Андрей Юрьевич

Новосибирск – 2016

Оглавление	
Список сокращений .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1. Структуры клатратных гидратов .....	12
1.2. Фазовые диаграммы систем вода–метан, этан, пропан .....	17
1.2.1. Система $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O}$ .....	18
1.2.2. Системы $\text{C}_2\text{H}_6\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{H}_8\text{--H}_2\text{O}$ .....	19
1.2.3. Гидратообразование в многокомпонентных системах .....	21
1.3. Эффект самоконсервации газовых гидратов .....	22
1.4. Образование гидратов в многофазных потоках при добыче нефти .....	27
1.4.1. Высокомолекулярные компоненты нефтей .....	28
1.4.2. Кислотная фракция нефти .....	30
1.5. Физико-химические аспекты образования, роста и разложения газовых гидратов в водонефтяных эмульсиях .....	31
1.5.1. Нуклеация газовых гидратов .....	32
1.5.1.1. Теоретическое описание .....	32
1.5.1.2. Экспериментальное изучение нуклеации .....	35
1.5.2. Рост, агломерация и разложение гидратных частиц в нефтяных суспензиях .....	37
1.6. Заключение и постановка задачи .....	43
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	45
2.1. Используемые реактивы и образцы нефтей .....	45
2.2. Методики приготовления эмульсий .....	45
2.3. Исследование равновесных кривых образования/разложения гидрата в системах газ–эмульсия вода/нефть методом скачка давления .....	48
2.4. Синтез образцов нефтяных суспензий гидратов .....	49
2.5. Разделение замороженной и измельченной нефтяной суспензии гидрата метана на фракции по размеру частиц .....	50
2.6. Отмывка гидрата метана от матрицы нефти .....	50
2.7. Приготовление суспензии гидрата метана в нефти прямым смешиванием .....	50
2.8. Определение размеров частиц дисперсных фаз воды и гидрата метана .....	52
2.8.1. Оптическая микроскопия .....	52
2.8.2. Сканирующая электронная микроскопия .....	52
2.9. Исследование газовых гидратов методом порошковой рентгеновской дифрактометрии .....	52
2.10. Исследование газовых гидратов методом термоволюмометрии .....	53
2.11. Изучение процесса нуклеации частиц гидрата метана в водонефтяных эмульсиях .....	54

2.11.1. Эксперименты по исследованию индукционных периодов образования гидрата метана в режиме постоянного переохлаждения .....	55
2.11.2. Изучение переохлаждения системы до момента появления первого центра кристаллизации .....	56
2.12. Тепловизионное изучение кристаллизации льда в водонефтяных эмульсиях .....	56
2.13. Получение гидратной «пробки» в реакторе проточного типа .....	56
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>58</b>
3.1. Равновесные условия образования гидратов из водонефтяных эмульсий .....	58
Заключение по разделу 3.1.....	63
3.2. Нуклеация частиц гидрата метана в водонефтяных эмульсиях .....	63
3.2.1. Типы кривых ДСК и механизм нуклеации частиц гидрата метана в водонефтяных эмульсиях .....	63
3.2.2. Нуклеация при постоянном переохлаждении.....	74
3.2.3. Нуклеация гидрата метана и льда в различных по химической природе дисперсионных средах при переменном переохлаждении .....	78
Заклучение по разделу 3.2.....	92
3.3. Кривые газопоглощения при образовании суспензий гидрат метана/нефть из эмульсий вода/нефть .....	93
Заклучение по разделу 3.3.....	99
3.4. Исследование процессов происходящих при разложении суспензий гидрата в нефтях при температурах ниже 0°С.....	99
3.4.1. Разложение замороженных суспензий гидрат метана/нефть.....	99
3.4.2. Разложение замороженных суспензий гидрат этана (пропана, диоксида углерода и смеси метан–этан–пропан (смесь 2))/нефть .....	114
Заклучение по разделу 3.4.....	117
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>118</b>
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....</b>	<b>120</b>
<b>СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>122</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>138</b>

### ***Список сокращений***

**АА** – анти-агломерирующие агенты

**АСПО** – асфальтеносмоло-парафиновые отложения

**АСПФ** – асфальтеносмоло-парафиновая фракция

**ГС-III** – гексогональная структура III

**КИГ** – кинетические ингибиторы гидратообразования

**КС-I** – кубическая структура I

**КС-II** – кубическая структура II

**ПАВ** – поверхностно-активное вещество

#### ***Упомянутые в работе полимеры и поверхностно-активные вещества:***

**PVCap** – поливинилкапролактан

**Span 80** – сорбитан моноолеат

#### ***Месторождения нефтей и дисперсионные среды:***

**ВЕМ** – Ван-Еганское месторождение

**ВМ** – Вахское месторождение

**ВЧМ** – Верхнечонское месторождение

**ГМ** – Герасимовское месторождение

**Д** – декан

**Д-АСПО** – смесь декана и АСПО

**ММ** – Мамонтовское месторождение

**РМ** – Рыбальное месторождение

**СМ** – Советское месторождение

**СМ-АВ-4** – Советское месторождение (скважина АВ-4)

**СМ-АВ-4\_Д** – смесь нефти СМ-АВ-4 и декана в соотношении 1:1 по массе

**СМ-АВ-4\_Т1** – смесь нефти СМ-АВ-4 и толуола в соотношении 1:1 по массе

**СМ-АВ-4\_Т2** – смесь нефти СМ-АВ-4 и толуола в соотношении 3:1 по массе

**Т** – толуол

**Т-АСПО** – смесь толуола и АСПО

**УМ** – Усинское месторождение

**ЮТМ** – Юрубчено-тохомское месторождение

#### ***Аббревиатуры встречающихся и использованных методов исследования:***

**FBRM** – (focused beam reflectance method) метод фокусировки отраженного луча

**PVM** – (particle video microscope) видео микроскопия высокого разрешения

**ДСК** – дифференциальная сканирующая калориметрия

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Влияние состава и свойств нефтяной фазы на нуклеацию (зарождение центров кристаллизации), рост и разложение газовых гидратов в нефтяных дисперсных системах в настоящее время интенсивно исследуется, однако имеющиеся знания не всегда позволяют предсказывать физико-химические особенности поведения гидратов в таких системах. Наиболее изученной областью здесь является использование кинетических ингибиторов – полимерных соединений, добавление которых в водо-газо-нефтяную систему увеличивает индукционный период гидратообразования либо замедляет рост частиц гидрата. Вместе с тем, сама нефть является чрезвычайно сложной по химическому составу системой, содержащей многочисленные высокомолекулярные соединения. Достоверно известно, что некоторые компоненты нефтей могут выступать в качестве кинетических ингибиторов гидратообразования и антиагломерирующих агентов (предотвращают слипание гидратных частиц между собой и блокирование трубопровода). Эти природные вещества способны конкурировать по эффективности со своими синтетическими аналогами, применяемыми в нефтяной промышленности. Данные о характере влияния этих соединений на гидратообразование практически отсутствуют. Так, например, для разработки глубоководных морских нефтяных месторождений и, особенно, освоения углеводородных ресурсов на Арктическом шельфе требуется понимание процессов, которые могут протекать в перекачиваемых по промысловым трубопроводам многофазных потоках нефть–рассол–попутный газ. В условиях низких температур и высоких давлений в таких системах происходит формирование сложных асфальтеносмоло-парафиновых отложений (АСПО) и газовых гидратов. Это может привести к закупориванию трубопровода, остановке добычи и даже авариям и катастрофам.

Помимо этого, данные по влиянию нефти на процессы образования и роста газовых гидратов могут быть полезны для технологии совместного транспорта нефти и природного газа в форме газового гидрата (патент US 5941096 от 24.08.1999). В настоящее время наибольшее развитие получили две технологии такого типа, обычно обозначаемые как «Cold Flow» (предполагает введение в трубопровод сухого и, как следствие, не способного к слипанию гидрата; патент US 6774276B1 от 10.08.2004) и «HYDRAFLOW» (заявка на патент US 2009/0124520 A1 от 14.05.2009). В последнем случае в многофазный поток вводятся анти-агломеранты, которые и предотвращают слипание гидратных частиц. По сути, все эти методы решают задачу предотвращения агломерации гидратных частиц с

целью формирования пригодной для трубопроводной транспортировки суспензии гидрата в нефти.

Таким образом, можно выделить три основных момента, которые могут обуславливать особенности подобных систем: (1) возможное участие компонентов нефти в гидратообразовании, (2) влияние сорбирующихся на поверхности капель воды и гидратных частиц компонентов нефти на кинетические характеристики процессов образования и разложения гидратов и (3) влияние нефтяной матрицы на кинетические характеристики процессов образования и разложения гидратов (как, например, замедленная диффузия газа при разложении гидрата). Данная работа направлена на изучение закономерностей и особенностей нуклеации, роста и разложения частиц гидрата в системах газ (метан, этан, пропан, CO<sub>2</sub>, смесь метан-этан-пропан)–вода–нефть (органическая жидкость).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 44 «Фундаментальные основы химии» и была поддержана интеграционными проектами СО РАН № 62 «Фундаментальные вопросы физической химии газовых гидратов. Исследования в интересах практического использования» в 2009-2011 гг. и № 19 «Газовые гидраты в нефтяной промышленности» в 2012-2015 гг., стипендиями Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, в 2012-2014 гг. и 2015-2017 гг. (СП-1636.2012.1 и СП-1804.2015.1), стипендиальной программой «Лифт в будущее» БФ «Система» (2011-2012 гг.), премиями им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе в 2011 и 2014 гг. (ИНХ СО РАН), а также программой «Академическая мобильность» НО «Благотворительный фонд культурных инициатив (Фонд Михаила Прохорова)» в 2013 г.

**Степень разработанности темы.** В зарубежной литературе имеется большое число работ, посвященных образованию и физико-химическому поведению газовых гидратов в нефтяных дисперсных системах. Как правило, подобные исследования выполняются в интересах обеспечения стабильной и безопасной добычи на морских нефтепромыслах, а также трубопроводной транспортировке газа в виде газогидратной суспензии, что и определяет выбор условий их проведения (температура выше 0°C, малые концентрации соли в воде). В частности, значительное число исследований связано с разработкой и исследованием механизма действия упомянутых выше «малодозовых

ингибиторов гидратообразования» – кинетических ингибиторов и антиагломерантов. В целом данное направление исследований является высококонкурентным и интенсивно развивающимся. В то же время, существует несколько областей, разработанных относительно слабо. Во-первых, почти отсутствует информация об особенностях поведения таких систем в условиях низких температур (что актуально при добыче нефти в районах с холодным климатом). Вместе с тем хорошо известно, что именно при температурах ниже 0°C проявляется интересное и важное для практических приложений явление самоконсервации газовых гидратов. Во-вторых, относительно мало изучены процессы нуклеации гидратов в нефтях без добавок и влияние компонентов нефтей на эти процессы. Это и обусловило выбор тематики данной работы. Насколько нам известно, в России подобного рода исследования практически не проводились.

**Целью данной работы** является изучение процессов нуклеации, роста и разложения гидратных частиц в нефтяных дисперсных системах в зависимости от типа и состава используемой нефти. Поставленная цель определила следующие **задачи**:

1. изучение равновесных условий образования частиц газовых гидратов из капель воды, эмульгированной в нефти;

2. изучение влияния нефтей на процессы образования и разложения диспергированных в них частиц газовых гидратов:

– получение статистически значимых наборов данных по индукционным периодам гидратообразования и величинам переохлаждения системы до момента появления первого центра кристаллизации гидрата метана из эмульсий воды в нефти для разных нефтей и моделирующих их жидкостей;

– получение нефтяных суспензий газовых гидратов метана, этана, пропана, их смеси и углекислого газа и определение закономерностей их разложения при температурах ниже 0°C;

– определение влияния характеристик нефти на рост частиц гидрата, взвешенных в этой нефти;

3. разработка методики получения гидратной пробки в проточном реакторе и её последующего извлечения с целью характеристики комплексом физико-химических методов;

4. разработка методики отмывки гидрата метана от матрицы нефти.

**Научная новизна.** В ходе работы было обнаружено неизвестное ранее проявление эффекта самоконсервации газовых гидратов при температурах ниже 0°C. Как оказалось, в нефтяных суспензиях происходит эффективная самоконсервация частиц различных гидратов (метана, этана, пропана, их смеси, углекислого газа) с размером менее 50 мкм,

тогда как ранее для столь мелких частиц самоконсервация не наблюдалась (в случае этана и пропана данное явление не наблюдалось вообще). Впервые продемонстрировано, что индукционный период (достижимая степень переохлаждения) при образовании газового гидрата из эмульсии воды в нефти имеет тенденцию увеличиваться при возрастании плотности нефти (органической жидкости), взятой для приготовления этой эмульсии, при этом скорость роста частиц гидрата в статических условиях падает. Показано, что за счет процесса вторичной нуклеации образование гидрата (льда) в водонефтяных эмульсиях (50/50 по массе) происходит как коллективный процесс, захватывающий некоторое количество соседних капель внутри образца эмульсии. Полученные результаты стали основой для построения качественной модели процессов гетерогенной нуклеации гидратных частиц в водонефтяных эмульсиях и влияния на нуклеацию адсорбирующихся на межфазных границах компонентов среды. Показано, что наличие нефтяной матрицы не влияет на равновесные условия образующихся в ней гидратов.

**Практическая значимость.** Результаты данной работы могут найти непосредственный практический выход при: (1) разработке арктических нефтегазовых месторождений, (2) обеспечении безаварийного режима функционирования промысловых трубопроводов (экологическая безопасность и экономическая эффективность добычи), (3) транспортировке газа в газогидратной форме, (4) создании пиковых хранилищ газа в форме газогидрата.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны эмульсии воды в нефтях и в ряде модельных нефтеподобных систем (для сравнения) и, соответственно, суспензии газовых гидратов в этих дисперсионных средах. Синтез суспензий гидратов в нефтях осуществлялся по апробированным методикам, разработанным в лаборатории клатратных соединений ИХХ СО РАН, адаптированным для данных систем.

В качестве методов экспериментального исследования физико-химических особенностей образования и разложения гидратов в нефтях были использованы методы скачка давления, термического анализа в режимах постоянного и переменного переохлаждения, порошковой рентгеновской дифрактометрии и термоволюмометрии. Совместное исследование процессов кристаллизации льда из воды, эмульгированной в нефти, методами термического анализа и тепловизионной съёмки было направлено на понимание факторов, приводящих к агломерации льдо-гидратных частиц в нефтях. Практически все методики являются авторскими. Проверка правильности работы используемых методик проводилась на ранее изученных системах, принятых стандартными.



Обработка полученных данных по нуклеации частиц гидрата метана и льда проводилась в виде построения функций распределения переохлаждения системы до момента появления первого центра кристаллизации (функции выживания) для изученного набора нефтей на основе представлений, освещенных в литературе для нуклеации частиц в объёмной фазе воды и в отдельных каплях.

Характеризация эмульсий проводилась путем построения распределения капель по размерам и расчета площади межфазной поверхности по данным оптической и сканирующей электронной микроскопии.

**На защиту выносятся:**

- результаты исследования равновесных условий образования суспензий гидратов из водонефтяных эмульсий;
- результаты исследования физико-химических закономерностей нуклеации гидрата метана в эмульсиях воды в нефти (органической жидкости);
- результаты исследования процессов разложения газовых гидратов в нефтяных суспензиях при температурах ниже 0°C.

**Личный вклад автора.** Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, лично готовил практически все образцы для проведения экспериментов (часть водонефтяных эмульсий была предоставлена ИХН СО РАН (г. Томск)); проводил все эксперименты по исследованию термодинамических условий существования гидрата, синтезу образцов и их характеристики методом термоволюмометрии, также как и эксперименты по изучению индукционных периодов и переохлаждений, требуемых для нуклеации; выполнял обработку полученных результатов. Изучение образцов замороженных эмульсий и суспензий методом сканирующей электронной микроскопии и тепловизионная съёмка кристаллизации льда в эмульсиях проводились автором совместно с соавторами. Интерпретация полученных данных и подготовка научных статей осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2011; диплом III степени за устный доклад), Четвертой конференции геокриологов России (Москва, 2011; грамота за лучший стендовый доклад), Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов» (Якутск, 2011), Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения Г.А. Коковина (Новосибирск, 2011), 50-й Международной научной

студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012; диплом II степени за устный доклад), 5-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2012; диплом I степени за устный доклад), VIII Международной конференции «Химия нефти и газа», (Томск, 2012), International Conference on Oil, Gas and Petrochemical Engineering (Istanbul, Turkey, 2013; certificate of oral presentation), 6-й Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2013), Всероссийской конференции «Газовые гидраты в экосистеме Земли 2014» (Новосибирск, 2014), Minerals of the ocean-7 & Deep-sea minerals and mining-4 (Saint-Petersburg, Russia, 2014), the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014) (Beijing, China, 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015; грамота за устный доклад), the 15th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-15) (Warsaw, Poland, 2015), IX Международной конференции «ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА» (Томск, 2015), International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (Novosibirsk, Russia, 2015; diploma the 2nd prize, the best poster).

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 5 рецензируемых научных журналах, из них 2 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 3 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 20 докладов.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность полученных результатов обеспечивается согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом независимых физико-химических методов исследования. Корректность измерений каждого метода была проверена на ранее изученных системах. Полученные результаты в пределах ошибки эксперимента согласуются с литературными данными. Полученные закономерности при разложении гидрата метана, диспергированного в нефти, были успешно подтверждены для гидратов других газов.

О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и

условиями осуществления химической реакции» и п. 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Структура и объем работы.** Общий объем работы составляет 137 страниц, включая 68 иллюстраций и 11 таблиц. Диссертация состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 190 наименований и приложения.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Газовые гидраты представляют собой класс клатратных соединений, в которых каркас хозяина образован молекулами воды, а гостевые компоненты при нормальных условиях являются газами. Строго говоря, история клатратов как таковых начинает свой отсчет с открытия Германом Диезбахом в 1703 г. нового тёмно-синего пигмента, берлинской лазури ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) [1]. Тем не менее, в области именно газовых гидратов пальма первенства принадлежит Дж. Пристли, наблюдавшему в 1778 г. «аномальный лед», который образовывался при положительных температурах и тонул в водных растворах  $\text{SO}_2$  [2]. В XIX и первой половине XX века ученые многократно сталкивались с соединениями данного класса и приближались к пониманию их природы, однако систематизация знаний по клатратным соединениям была произведена лишь в 1948 г. Г.М. Пауэллом [3]. Именно он первым ввел термин *клатрат* (от латинского слова «clathratus», что означает «заключать в клетку») и осознал суть надмолекулярной организации материи, где при образовании соединений из компонентов играет роль не химическая природа соединений, а пространственная комплементарность (соответствия формы и размера) молекул веществ одного типа (гость) полостям в каркасе, образованном веществом другого типа (хозяином). Эта работа послужила импульсом для дальнейшего развития клатратной химии. Хронология развития клатратной химии была хорошо освещена Ю.А. Дядиным в обзоре [4].

В середине 30-х годов прошлого века практический интерес к газовым гидратам был вызван развитием сети газопроводов в северных районах США и Канады. Оказалось, что наличие природного газа, водяного пара и соответствующих термобарических условий приводит к закупориванию труб гидратными пробками [5]. С тех пор в газовой и нефтяной промышленности прилагаются значительные усилия на борьбу с гидратообразованием [6, 7]. Предотвращение гидратообразования в трубопроводах при добыче нефти и газа и их транспортировке по трубопроводам и в настоящее время является актуальным и интенсивно развивающимся направлением междисциплинарных исследований [8].

### 1.1. Структуры клатратных гидратов

Начало изучения структур клатратных гидратов было положено работами [9, 10], в которых были смоделированы кубические гидратные структуры I и II (**КС-I** и **КС-II** соответственно). Далее, гидраты этих структур были изучены дифракционным методом [11, 12]. В структурах газовых гидратов молекулы воды образуют четыре водородных

связи, направленных из центра к вершинам более или менее искаженного тетраэдра [13]. Соединяясь по вершинам, такие водные тетраэдры могут образовывать потенциально бесконечное количество трехмерных каркасов, значительную часть которых можно представить как объединение сросшихся по граням полиэдрических полостей. В чистом виде такие каркасы лабильны. Стабилизация их происходит за счет включения в полости каркасов разнообразных молекул – гидратообразователей. В отсутствие сильных структуроопределяющих факторов (например, ион-ионных взаимодействий гость-хозяин), наиболее распространенными фрагментами в водных каркасах является плоский пентагон  $(\text{H}_2\text{O})_5$  и пентагондодекаэдр  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  ( $D$ -полость в соответствии с принятой классификацией) [14-20]. Углы между водородными связями в таких фрагментах составляют  $108^\circ$ , что всего на  $1.5^\circ$  отличается от тетраэдрического угла  $109.5^\circ$ , характерного для льда, и на  $3.5^\circ$  от угла  $104.5^\circ$ , для молекул воды в свободном состоянии [13]. Наибольшая распространенность пентагондодекаэдра в качестве одного из строительных блоков полиэдрических клатратных каркасов и объясняется его наименьшей напряженностью [13, 14, 18-20]. Остальные полиэдрические полости, которые встречаются в каркасах клатратных гидратов, содержат шести- и (редко) четырехугольные грани, которые являются более напряженными по сравнению с пятиугольными (рис. 1, табл. 1). Полости с 12 и менее гранями принято называть малыми ( $D$  и  $D'$ ), а остальные – большими ( $E$ ,  $H$ ,  $P$ ,  $T$ ).  $D$ -полость представляет собой правильный пентагондодекаэдр, а  $D'$ -полость можно представить как 12-гранник, образованный тремя 4-угольниками и тремя 6-угольниками, которые чередуясь образуют «кольцо», сверху и снизу закрытое «крышками» из трёх 5-угольников.  $T$ -полость – слегка сплюснутый 14-гранник, образованный двумя шестиугольниками, расположенными напротив друг друга и двенадцатью пятиугольниками между ними.  $H$ -полость является 16-гранником, образованным 4-мя 6-угольными гранями, расположенными по тетраэдру относительно центра полости и двенадцатью 5-угольниками между ними.  $E$ -полость – 20-гранник, образованный «кольцом» из шести 6-угольников сверху и снизу закрытое «крышками», образованными шестью 5-угольниками и 6-угольником в центре каждой; форма полости напоминает бочку.

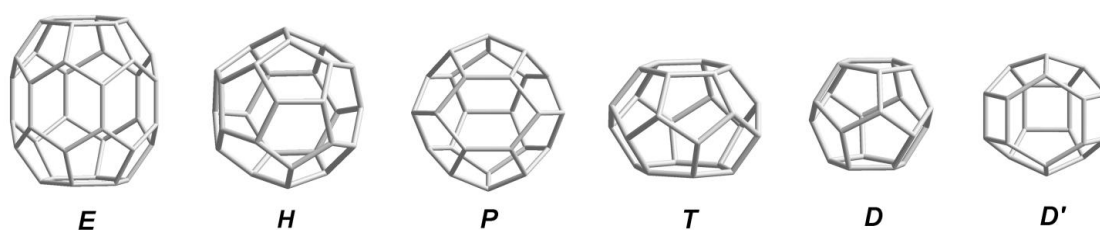


Рис. 1. Полости, встречающиеся в клатратных гидратах

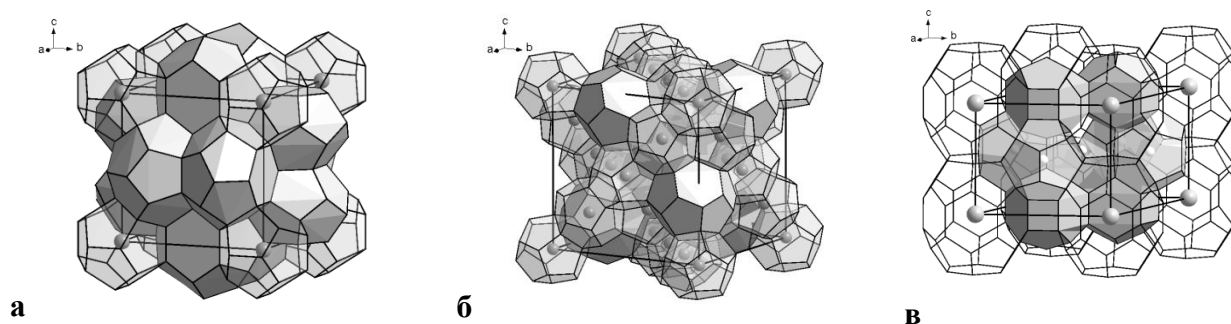
Подавляющее большинство газовых гидратов, образующихся при низких давлениях (до 100 - 200 МПа), относятся к одному из трех структурных типов - КС-I, КС-II и гексагональной структуре III (ГС-III, в англоязычной литературе обычно используется термин «structure H»). Гидраты ГС-III по сравнению с гидратами КС-I и КС-II [11, 12] были открыты значительно позднее [21]. Первые монокристалльные данные по этой структуре получены в работе [22]. Для образования гидратов ГС-III при низких давлениях требуется участие молекул гостя большого размера (адамантан, метилциклогексан и т. п.), кроме того, необходима стабилизация малых полостей молекулами «вспомогательных газов», таких как Хе или H<sub>2</sub>S.

Т а б л и ц а 1

**Полости-полиэдры, встречающиеся в каркасах клатратных гидратов**

Полости	Число вершин	Число рёбер	Число граней	Свободные диаметры полостей, Å	Объём многогранника, Å <sup>3</sup>
<i>D</i> (12-эдр)	20	30	12(5 <sup>12</sup> )	5.2	168
<i>D'</i> (12-эдр)	20	30	12(4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup> )	5.2	168
<i>T</i> (14-эдр)	24	36	14(5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup> )	5.3	230
<i>H</i> (16-эдр)	28	42	16(5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup> )	6.6	290
<i>E</i> (20-эдр)	36	54	20(5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup> )	9.6, 7.3	600

Элементарная ячейка водного каркаса кубической структуры I (рис. 2 (а)) состоит из шести больших (*T*) полостей и двух малых (*D*) и содержит 46 молекул воды. *T*-полости упакованы колонками в 3-х взаимно перпендикулярных направлениях, таким образом, что остающееся между ними пространство представляет собой *D*-полость. В элементарной ячейке КС-I центры *D*-полостей расположены в центре и в вершинах ячейки, причем пентагондодекаэдр в центре ячейки развернут на 90° по отношению к *D*-полостям, находящимся в её вершинах.



**Рис. 2.** Элементарные ячейки каркасов КС-I (а), КС-II (б) и ГС-III (в)

Гидраты КС-I образуются при взаимодействии воды с гостями с размером молекул 4.3 - 5.8 Å (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Хе, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и др.). В гидратах КС-I степень заполнения больших полостей близка к единице, но всё-таки меньше её (по оценкам [23] она близка к

0.99 для молекул, которые занимают только большие полости КС-I ( $C_2H_6$ ,  $CO_2$ ). Напротив, степень заполнения малых додекаэдрических полостей может варьироваться от нуля до единицы. Таким образом, идеальную стехиометрию можно рассматривать для

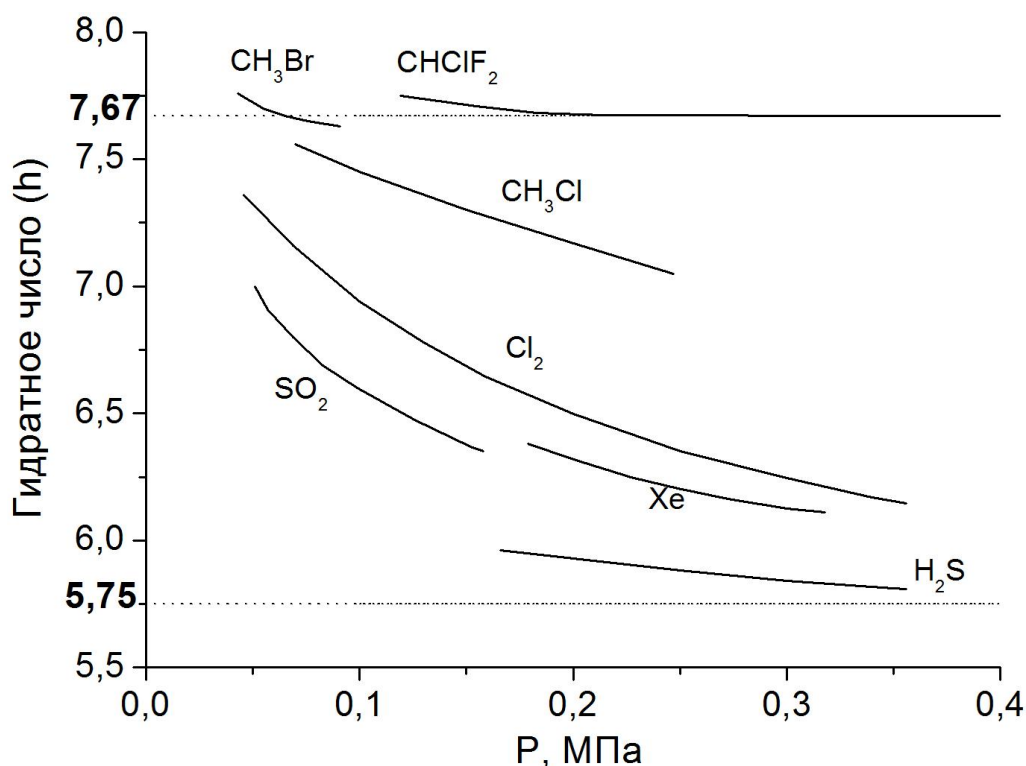


Рис. 3. Зависимость состава некоторых клатратных гидратов КС-I от давления, при котором они синтезировались (по данным [24, 25])

двух случаев – малые полости свободны, тогда на 6 молекул гостя в  $T$ -полостях приходится 46 молекул воды в элементарной ячейке КС-I ( $G \cdot 7^{2/3} H_2O$ ); и случай, когда заняты все полости, т.е. на 8 молекул гостя – 46 молекул воды ( $G \cdot 5.75 H_2O$ ). Реальная стехиометрия, как правило, промежуточная, и должна приближаться к идеальной ( $G \cdot 5.75 H_2O$ ) при повышении давления (рис. 3).

У водного каркаса кубической структуры II (рис. 2 (б)) элементарная ячейка содержит 136 молекул воды, строящих 24 полости: 16 малых ( $D$ ) и восемь больших ( $H$ ) полостей. Малые полости, как и у КС-I, – пентагональные додекаэдры, но несколько деформированные.  $H$ -полости КС-II соединяются друг с другом по 6-угольным граням в тетраэдрическую трёхмерную сетку (центры полостей расположены друг относительно друга, как атомы углерода в кристаллической структуре алмаза). Гидраты КС-II образуются в том случае, если размер молекулы-гостя лежит в интервале 5.8 - 7.2 Å (тетрагидрофуран,  $C_3H_8$ ,  $SF_6$ ). Такие молекулы уже великоваты для  $T$ -полостей КС-I, но наилучшим образом подходят для 16-гранных  $H$ -полостей КС-II. В этом случае малые полости остаются вакантными, что делает такие структуры весьма рыхлыми, но

способными к существованию без помощи вспомогательных компонентов (с малыми гостевыми молекулами для стабилизации  $D$ -полостей). Реальная стехиометрия в этом случае близка к идеальной – 8 молекул гостя на 136 молекул воды ( $G \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$ ), как, например, для гидрата  $\text{SF}_6$  при атмосферном давлении [12].

Также гидраты КС-II могут образовываться при размерах молекул гидратообразователя 3.5 - 4.2 Å (Ar, Kr, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). Такие молекулы, по всей вероятности, наилучшим образом стабилизируют малые полости этой структуры (свободный диаметр малых полостей - 5.2 Å), и обеспечивают некоторую поддержку больших полостей, которых в этой структуре в два раза меньше, чем малых. Идеальная стехиометрия (подразумевается однократное заполнение всех полостей) таких гидратов – 24 молекулы гостя ( $16D + 8H$ ) на 136 молекул воды в элементарной ячейке ( $G \cdot 5^{2/3} \text{H}_2\text{O}$ ). Реальная стехиометрия может отличаться от идеальной, однако, степень заполнения больших полостей в гидратах КС-II при атмосферном давлении очень близка к единице [14, 24].

Элементарная ячейка водного каркаса гексагональной структуры III содержит 34 молекулы воды, которые образуют 5 малых полостей –  $2D'$  и  $3D$ , и одну большую  $E$ -полость (рис. 2 (в)).  $E$ -полости стыкуются друг с другом по 6-угольным граням-«крышкам» вдоль оси  $c$  (проекция вдоль этой оси представлена на рис. 2 (в)). Большие полости в этой структуре имеют максимальный из известных для газовых гидратов размер (свободное пространство имеет форму эллипсоида с осями 9.6 и 7.3 Å). В силу того, что на одну большую полость приходится 5 малых, структура не может быть стабильна, если малые полости вакантны. Для существования такой структуры при атмосферном давлении, как указывалось выше, необходима стабилизация малых полостей вспомогательными газами. Таким образом, при условии размера молекул гостя более 7.2 Å и заполнения малых  $D$ - и  $D'$ -полостей вспомогательными компонентами, могут образовываться гидраты ГС-III. В гидратах этой структуры, образующихся при атмосферном давлении, большие полости заняты объёмной молекулой, не образующей индивидуальных клатратных гидратов (адамantan, метилциклогексан, 2,2-диметилпентан), а малые, как правило, заняты молекулами  $\text{H}_2\text{S}$ , Хе,  $\text{CH}_4$  (при небольших давлениях ~2 МПа). Идеальная стехиометрия для таких гидратов  $5G_1 \cdot G_2 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$  ( $G_1$  – гость в малых полостях,  $G_2$  – гость в больших полостях). Известно, что в этих гидратах степень заполнения малых полостей вспомогательным газом может быть меньше 1 [26].

Характеристики описанных структур клатратных гидратов приведены в табл. 2.



## Идеализированные водные клатратные каркасы

Структурный тип	ПГС, формула эл. ячейки	Параметры эл. яч., Å	Плотность пустого каркаса $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Гидратное число, $h$
КС-I	Pm3n 6T·2D·46H <sub>2</sub> O	$a = 12.0$	0.796	7.67 <sup>1</sup> 5.75 <sup>2</sup>
КС-II	Fd3m 8H·16D·136H <sub>2</sub> O	$a = 17.1$	0.812	17 <sup>1</sup> 5.67 <sup>2</sup>
ГС-III	R6/mmm E·2D'·3D·34H <sub>2</sub> O	$a = 12.3$ $c = 10.2$	0.768	3.4 <sup>1</sup> 6.8 <sup>3</sup>

Примечание: <sup>1</sup> – однократно заняты большие полости; <sup>2</sup> – однократно заняты большие и малые полости; <sup>3</sup> – однократно заняты только малые полости (в больших – гость другого типа).

Более подробные данные о рассмотренных структурах можно найти в работах [22-37]. В заключение хотелось бы упомянуть одну из наиболее интересных недавних работ по изучению структур газовых гидратов [38]. Авторы вакуумировали гидрат неона КС-II при температуре -160 – -130°C, в результате был получен метастабильный пустой каркас КС-II. В соответствии с действующей номенклатурой данная кристаллическая фаза воды была названа льдом XVI. Авторами были определены структурные параметры данной модификации льда и коэффициент ее термического расширения. Данная полиморфная модификация обладает наименьшей плотностью (0.81 г/см<sup>3</sup>) среди известных льдов и, как ожидается, будет стабильной низкотемпературной фазой льда при отрицательных давлениях. Следует отметить, что возможность стабилизации пустых гидратных каркасов высказывалась еще в работе [39], а некоторые их свойства были рассчитаны в [40-42].

## 1.2. Фазовые диаграммы систем вода–метан, этан, пропан

В работах [43, 44] приводится большой объём данных по фазовым равновесиям в имеющих практическое значение системах с клатратообразованием (вода – углеводород, углекислый газ, благородные газы). Типичным для таких систем при низких давлениях является существование одного стабильного гидрата (КС-I или КС-II в зависимости от размера молекулы гостя) и наличие одной или двух квадрупольных точек (для случая, если газ-гидратообразователь, соответственно, не сжижается и сжижается в данном интервале давлений) (рис. 4). Рассмотрим более подробно несколько таких двухкомпонентных систем.

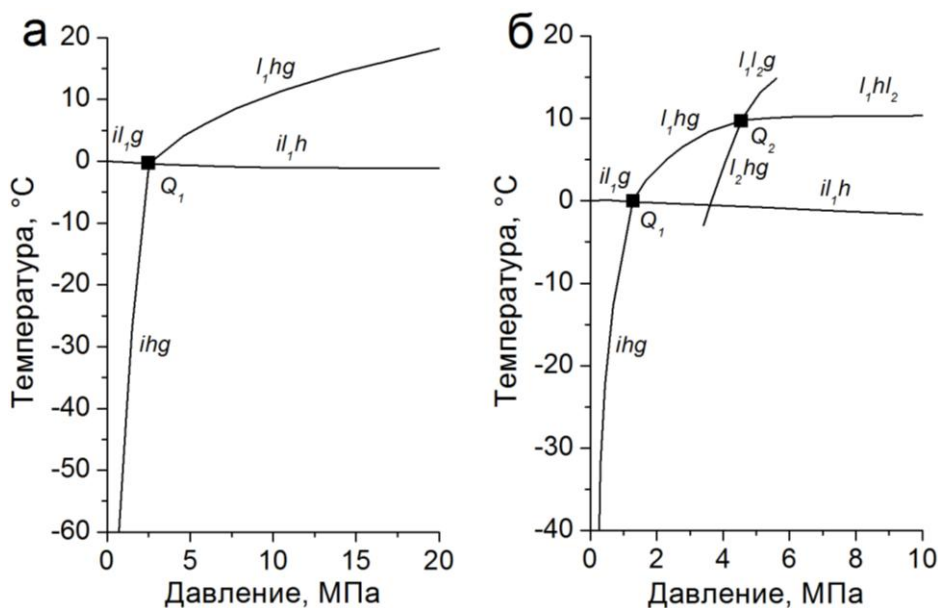


Рис. 4. Фрагменты  $P$ - $T$  сечений фазовых диаграмм систем метан-вода (а) и углекислый газ-вода (б) в окрестностях квадрупольных точек;

$h$  – гидрат КС-I,  $i$  – лед Ih,  $g$  – газовая фаза,  $l_1$  – богатая водой жидкая фаза,  $l_2$  – жидкая углекислота (богатая гостем жидкая фаза).  $Q_1, Q_2$  – квадрупольные точки.

Графики построены по данным [43, 44]

### 1.2.1. Система $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$

Численные данные по фазовой диаграмме системы метан-вода при давлениях до 60 МПа имеются в работах [43, 44] (рис. 4 (а)). В квадрупольной точке  $Q_1$  ( $P = 2.51$  МПа,  $T = -0.35^\circ\text{C}$ ) сосуществуют фазы гидрата метана КС-I, газообразного метана, жидкости, богатой водой, и льда. Кривые  $ihg$  и  $l_1hg$  соответствуют условиям разложения гидрата метана КС-I на лед и газ и воду и газ соответственно.

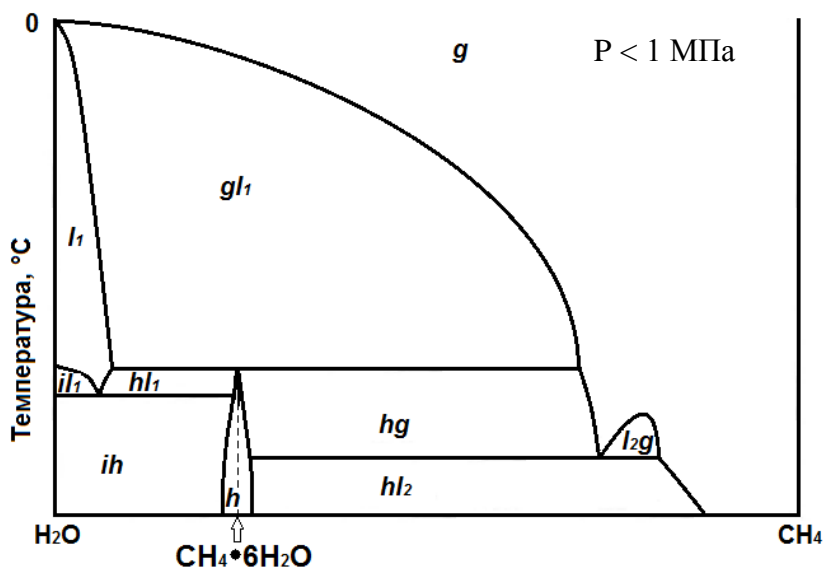
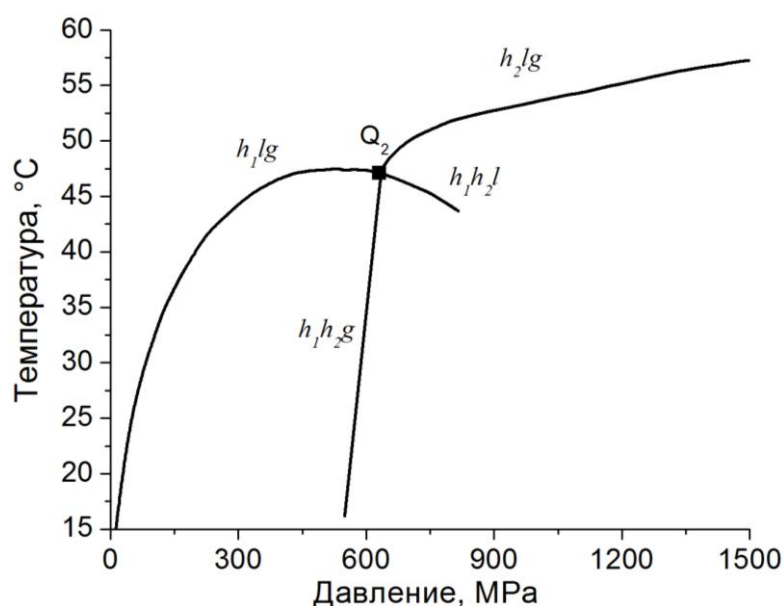


Рис. 5. Схематическое изображение изобарического сечения фазовой диаграммы системы метан-вода (по данным работы [45]);

$h$  – гидрат метана,  $l_1$  и  $l_2$  – жидкости, богатые водой и метаном, соответственно,  $i$  – лед Ih,  $g$  – газовая фаза

На рис. 5 приведен общий вид Т-Х сечения фазовой диаграммы системы метан-вода. Система характеризуется наличием соединения  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (гидрат КС-I), 2-х однофазных полей  $l_1$  и  $g$  (ширина поля  $l_1$  характеризует растворимость метана в воде) и 7 двухфазных полей. Концентрационный диапазон существования гидрата метана КС-I отвечает переменному заполнению полостей каркаса молекулами метана в зависимости от условий его синтеза и отражает нестехиометричность состава гидрата [45]. Данное свойство относится в целом к газовым гидратам, существующим при низких давлениях (менее 100-200 МПа). Их состав может заметно изменяться при варьировании условий синтеза и хранения, тогда как газовые гидраты высокого давления чаще всего имеют постоянный состав.



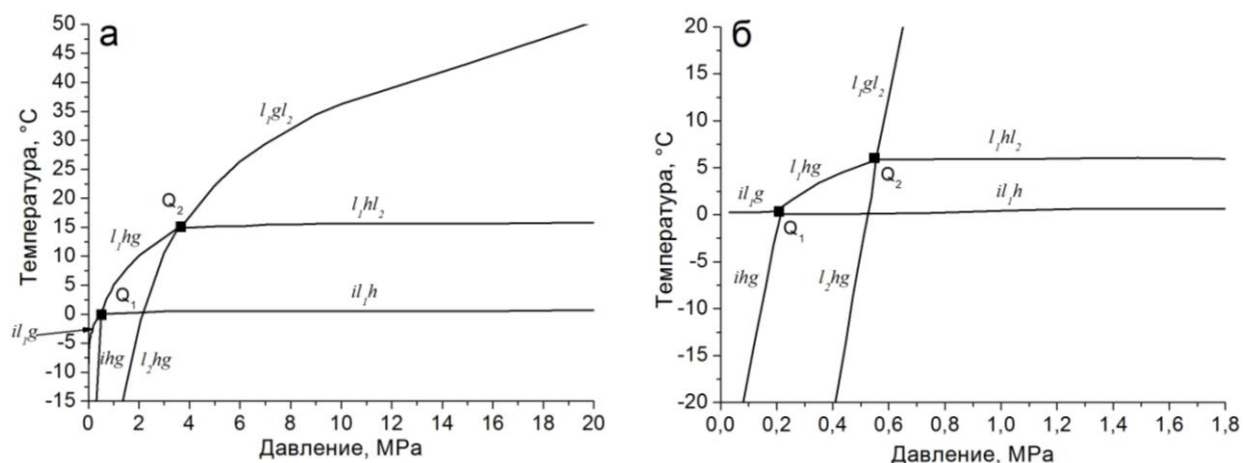
**Рис. 6.** Фрагмент  $P$ - $T$  сечения фазовой диаграммы системы  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  (по данным [46, 47]);  
 $g$  – газовая фаза,  $l$  – богатая водой жидкая фаза,  $i$  – лед Ih,  $h_1$  – гидрат метана КС-I,  $h_2$  – гидрат метана ГС-III,  
 $Q_2$  – квадрупольная точка

Данные по фазовой диаграмме этой системы при более высоких давлениях (до 1500 МПа) представлены в работах [46, 47] (рис. 6). В  $Q_2$  ( $P=630$  МПа,  $T=47^\circ\text{C}$ ) сосуществуют фазы гидрата метана КС-I, гидрата метана ГС-III, газообразного метана и воды. По данным работы [47] малые  $D$ - и  $D'$ -полости в гидрате ГС-III заполнены однократно, а степень заполнения  $E$ -полостей близка к трехкратной.

### 1.2.2. Системы $\text{C}_2\text{H}_6$ - $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{H}_8$ - $\text{H}_2\text{O}$

Для данных систем в рассматриваемом диапазоне давлений происходит сжижение газа-гидратообразователя, в результате чего в системе появляется еще одна квадрупольная точка  $Q_2 = l_1 h g l_2$  (рис. 7 [44, 48, 49]). В данной области, аналогично для рассмотренной выше области квадрупольной точки  $Q_1$  в системе  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ , моновариантная кривая  $l_1 h g$  соответствует разложению гидрата на газ и воду, в то время как кривая  $l_1 h l_2$  описывает

равновесные условия разложения гидрата на две жидкости  $l_1$  и  $l_2$  на основе воды и углеводорода соответственно. В литературе часто встречается определение квадрупольной точки  $Q_2$  как «верхней квадрупольной точки» (например, [43]), выше которой (по температуре) гидрат не существует. Это связано с тем, что тангенс угла наклона кривой  $l_1hl_2$  к оси давлений может быть отрицательным, что, в соответствии с



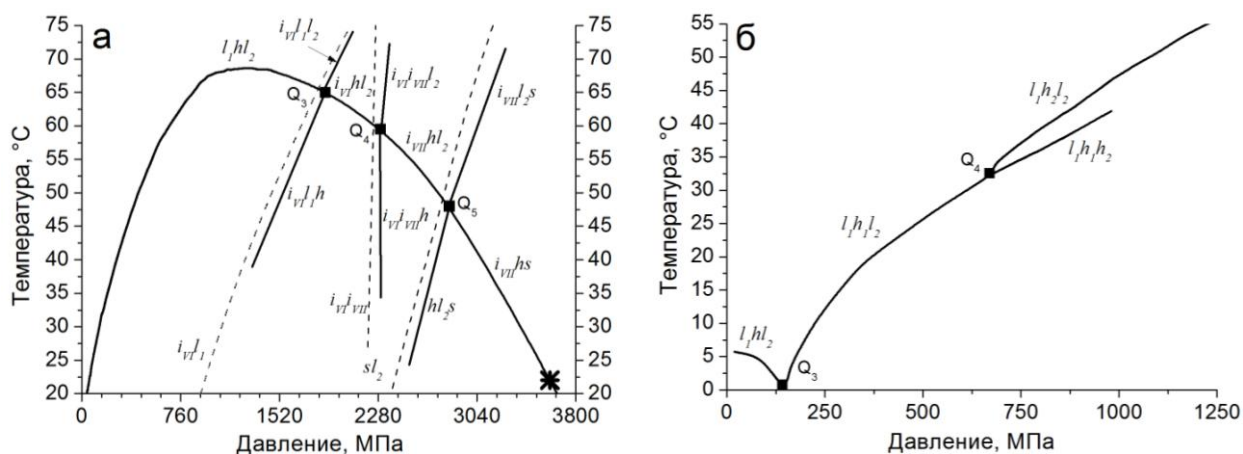
**Рис. 7.**  $P$ - $T$  проекция фазовой диаграммы системы этан–вода (а) (по данным [43, 44]);

$P$ - $T$  проекция фазовой диаграммы системы пропан–вода (б) (по данным [48, 49]);

$g$  – газовая фаза,  $l_1$  – богатая водой жидкая фаза,  $i$  – лед Ih,  $h$  – гидрат (КС-I для системы с этаном и КС-II для системы с пропаном),  $l_2$  – богатая углеводородом жидкая фаза,  $Q_1$ ,  $Q_2$  – квадрупольные точки

уравнением Клаузиуса–Клапейрона, объясняется конденсацией углеводорода при разложении гидрата и приводит к уменьшению молярного объема системы. Однако, уже на приведенных примерах можно продемонстрировать некорректность данного термина. Рассмотрим реакции разложения газовых гидратов после «верхней квадрупольной точки». В случае гидрата этана (КС-I,  $6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$ ) содержание малых полостей в каркасе мало. Степень заполнения малых полостей гидрата этана КС-I при атмосферном давлении составляет 5.8% [26] и увеличивается с ростом давления [50], вследствие чего  $\Delta V > 0$  и, соответственно, температура разложения гидрата растет с ростом давления. В случае же гидрата пропана (КС-II,  $8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$ ), содержание малых полостей в каркасе в два раза выше, чем больших. При образовании гидрата эти полости остаются вакантными, что приводит к низкому коэффициенту упаковки этого гидрата. Соответственно,  $\Delta V < 0$  и температура разложения гидрата падает при росте давления.

$P$ - $T$  проекции фазовых диаграмм рассматриваемых систем при высоких давлениях представлены на рис. 8. Система этан-вода была изучена в [51] при давлениях до 4000 МПа (рис. 8 (а)). Показано, что во всем диапазоне давлений гидрат имеет структуру КС-I, кривая разложения гидрата проходит через максимум при температуре 68.9°C и



**Рис. 8.** *P-T*-проекция фазовой диаграммы системы  $C_2H_6-H_2O$  (а) (по данным [51]); фрагмент *P-T*-проекции фазовой диаграммы системы  $C_3H_8-H_2O$  (б) (по данным [49]); *h* – гидрат этана КС-I (пропана, КС-II), *h*<sub>1</sub>, *h*<sub>2</sub> – гидраты пропана высокого давления, *l*<sub>1</sub> – богатая водой жидкая фаза, *l*<sub>2</sub> – богатая углеводородом жидкая фаза, *s* – твердый этан, *i*<sub>VI</sub> и *i*<sub>VII</sub> – льды VI и VII, соответственно; \* – верхняя по давлению граница устойчивости гидрата этана. Моновариантные линии в однокомпонентных системах показаны прерывистыми линиями

давлении около 1000 МПа (отметим, что «верхняя квадрупольная точка»  $Q_2$  находится при условиях  $P=3.39$  МПа,  $T=14^\circ C$ , рис. 7 (а)). В случае системы пропан – вода ситуация иная (рис. 8 (б) [49]). Температура разложения гидрата пропана КС-II медленно падает после «верхней квадрупольной точки»  $Q_2$  ( $P=0.552$  МПа,  $T=5.7^\circ C$ ; рис. 7 (б)). После 145 МПа в данной системе на кривой плавления наблюдается излом, при более высоких температурах в системе существуют гидраты с более плотными структурами, их температура разложения повышается с ростом давления.

### 1.2.3. Гидратообразование в многокомпонентных системах

Газовые гидраты, образованные смесью нескольких типов молекул гостя, называют «смешанными гидратами». В простейшем случае (2 типа гостевых молекул) их называют двойными гидратами. Подробное изучение фазовых диаграмм многокомпонентных систем с гидратообразованием проводилось лишь в нескольких работах, что объясняется сложностью их экспериментального изучения подобных. В работах, как правило, приводятся лишь кривые разложения гидрата, полученного из газовых смесей с разным составом [6, 7, 43, 44, 52-62]. Например, в работе [62] было показано, что заполнение вакантных малых полостей в гидратах КС-II приводит к существенному повышению их температуры разложения. Одним из направлений работ в данной области является применение теории идеальных клатратных растворов Ван-дер-Ваальса–Платтеу для получения надежных данных по фазовым равновесиям в многокомпонентных системах путем термодинамического моделирование [63, 64]. Так, в работе [63] представлен

большой объем данных по фазовым диаграммам тройных и четверных систем (метан–этан–вода, этан–пропан–вода, метан–пропан–вода, метан–этан–пропан–вода).

Как отмечалось выше, борьба с гидратообразованием является важнейшей проблемой в газовой и нефтяной промышленности [6, 7]. Природный газ представляет собой сложную многокомпонентную смесь, что и обуславливает практическую значимость цитированных в предыдущем абзаце работ. Для борьбы с нежелательным образованием гидратов в нефтяной и газовой промышленности используют различные добавки, что дополнительно повышает компонентность соответствующих систем. В больших количествах (десятки массовых процентов) добавляются вещества, которые могут смещать равновесные условия образования гидратов в область более низких температур и высоких давлений («термодинамические» ингибиторы). Вещества, способные замедлять процесс нуклеации частиц гидрата (малодозовые кинетические ингибиторы гидратообразования, **КИГ**), либо предотвращать агломерацию его частиц (анти-агломерирующие агенты, **АА**), добавляются в количестве менее нескольких массовых процентов. Например, в работах [6, 7, 43, 58-61] исследовалось влияние «термодинамических» ингибиторов на процесс образования газовых гидратов. В качестве ингибиторов использовались водорастворимые неорганические соли и органические вещества (метанол, глицерин и т.д.). При этом снижение термодинамической активности воды в равновесном с гидратом растворе приводило к снижению температуры гидратообразования (растворенное вещество при этом в состав гидрата не входило).

Дальнейшее усложнение изучения подобных систем обусловлено присутствием нефти. В замкнутой системе присутствие нефти приводит к растворению в ней газа, изменению состава газовой фазы относительно исходного и, соответственно, к образованию гидрата с другим составом и другими равновесными  $P$ - $T$  условиями [55, 56]. Могут, также, образовываться метастабильные фазы гидратов [54]. В работе [54] была предложена техника проведения эксперимента, позволяющая избежать появления метастабильных фаз.

### **1.3. Эффект самоконсервации газовых гидратов**

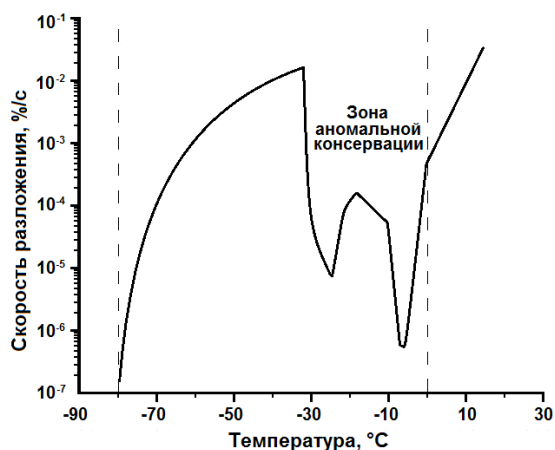
Эффект самоконсервации связан с образованием пленки льда на поверхности частиц газовых гидратов при их разложении в условиях отрицательных (по Цельсию) температур. Появление этой пленки приводит к резкому замедлению процесса разложения гидрата, вплоть до его практического прекращения [65]. Первое упоминание о подобном поведении гидратов, по-видимому, сделано в работе [66], посвященной

калориметрическому изучению теплофизических свойств газовых гидратов. Авторами было отмечено, что при температурах ниже точки плавления льда, разложение гидратов ксенона и криптона происходило не полностью, что, вероятно, обусловлено образованием изолирующей «одежды» из льда на поверхности частиц этих гидратов, которая препятствует его дальнейшему разложению. В соответствии с экспериментальными наблюдениями в данной работе было выделено два предельных случая разложения образцов газовых гидратов (при нагревании в ячейке калориметра):

- одноступенчатая диссоциация (для достаточно измельченных образцов);
- двухступенчатая диссоциация, когда скорость разложения после некоторого начального периода времени резко падает (для сравнительно крупных образцов монолитного гидрата).

Одновременно, в 1986-1987 гг., советскими учёными Э.Д. Ершовым, В.А. Истоминым, Ю.П. Лебеденко, Е.М. Чувилиным и В.С. Якушевым были начаты детальные исследования явления самоконсервации на примере гидрата метана и его агломератов со льдом [65, 67, 68]. Было обнаружено, что, в зависимости от текстуры (монолитный гидрат, агломерат лёд-гидрат, пористый гидрат), образцы имели различную стабильность при одинаковых условиях хранения (исключающих возможность сублимации льда). Период разложения игольчатых и нитевидных кристаллов гидрата в зависимости от размера составлял от 2-3 минут до 5-6 суток. Массивный пористый гидрат полностью разлагался в течение двух недель. Газосодержание монолитного гидрата уменьшалось примерно на 30% при хранении более 5 месяцев (температура  $-5 - -10^{\circ}\text{C}$ ) Образцы агломерата лёд-гидрат, полученные замораживанием газонасыщенной воды в условиях гидратообразования и содержащие несколько процентов гидрата, хранились при температуре  $-6^{\circ}\text{C}$  в течение полутора лет практически без изменения их газосодержания.

В работах группы американских исследователей [69], были определены температурные границы «области аномальной консервации» гидрата метана (рис. 9.). Было показано, что при температурах  $-80 - -33^{\circ}\text{C}$  скорость разложения гидрата монотонно увеличивается с ростом температуры, а в температурном интервале  $-33 - -2^{\circ}\text{C}$  кривая зависимости скорости разложения от температуры проходила через несколько минимумов, причем в этом диапазоне температур были получены необычайно низкие скорости разложения. Минимальная скорость разложения была зафиксирована при температуре  $-5\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Аномально низкие скорости разложения гидратов метана при температурах  $-33 - -2^{\circ}\text{C}$  и сохранение минимум 10% гидрата от нескольких часов до нескольких недель было названо авторами аномальной консервацией гидратов (по всей вероятности, принципиальных отличий обнаруженного явления от самоконсервации здесь



**Рис. 9.** Средняя скорость разложения гидрата метана, рассчитанная по периоду полуреакции после резкого снижения давления до 0.1 МПа (по данным [69]); пунктирными линиями отмечены равновесные температуры разложения гидрата метана и плавления льда при 0.1 МПа (-80 и 0°C соответственно)

нет). В работе [70] были проведены аналогичные исследования процесса разложения гидратов метана и природного газа, полученных из водного раствора додецилсульфата натрия (концентрация раствора составляла 300-1000 ppm) и соответствующего газа-гидратообразователя. Температура, при которой скорость разложения гидрата метана КС-I минимальна, составила -5°C, а наибольшая стабильность гидрата КС-II, полученного из природного газа, достигалась при температуре -3°C.

Зависимость процесса диссоциации гидрата от размеров его частиц при атмосферном давлении изучалась в работе [71] на примере гидрата метана, в [72] на примере гидрата природного газа. В [71] образцы поликристаллического гидрата метана нагревали со скоростью 1°C/мин от -138 до -10°C при атмосферном давлении. Частицы гидрата размером до 250 мкм полностью разлагались при температуре около -63°C. Частицы размером 1000-1400 мкм даже при -10°C содержали около 20% гидрата. Микроструктурными исследованиями на конфокальном сканирующем микроскопе был зафиксирован лед на поверхности гидрата после его частичной диссоциации. Дальнейшие исследования [73, 74] этой группы показали, что при температуре -80°C поверхность гидрата покрывается множеством наночастиц льда, и до температур порядка -63°C видимых изменений не происходит. Затем при повышении температуры до -43°C поверхность покрывается сплошной коркой льда, препятствующей разложению гидрата. Толщина такой ледяной корки в случае гидрата метана по данным [74] составляет в среднем 100 мкм. В [72] было показано, что образцы гидрата природного газа размером более 0.5 мм разлагаются в течение 2-х недель (частицы меньшего диаметра не подвергались эффекту самоконсервации). При этом на поверхности частицы образуются

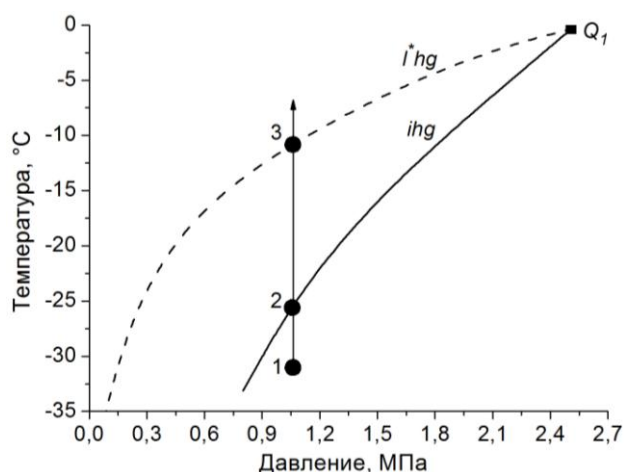


корка льда, толщина которой составляет около 0.3 мм (что в 3 раза превышает толщину корки на частицах гидрата метана) и не зависит от их размера.

Изучение влияния  $P$ - $T$  условий на процесс самоконсервации проводилось в работах [75-77]. На частицах гидрата природного газа размером 200-300 мкм эффективная самоконсервация наблюдалась при  $-20^{\circ}\text{C}$  и давлении до 0.7 МПа [75, 76]. Гидрат получали из сферических частиц льда, приготовленных путем распыления дистиллированной воды в жидкий азот. После формирования гидрата, его дополнительно просеивали, чтобы отделить случайные большие куски. Далее мелкодисперсный порошок гидрата помещали в установку, позволяющую поддерживать постоянные температуру и давление, и изучали кинетику диссоциации. Через определенные периоды времени навеску извлекали и при температуре кипения жидкого азота анализировали методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, определяя таким образом соотношение гидрата и льда в образце, толщину и морфологию пленки льда. Эти эксперименты показали чувствительность самоконсервации к  $P$ - $T$  условиям, в которых образуется ледяная корка. При этом было показано, что скорость разложения гидрата зависит от таких параметров, как микроструктура исходного льда, время отжига образца и соотношения площади поверхности к объему для исходной частицы гидрата [76-78]. Данные результаты могут найти практическое применение при разработке методов перевозки газа в гидратной форме, например, для улучшения газогидратной технологии транспортировки природного газа [79].

Наиболее вероятный механизм рассматриваемого явления при температурах выше  $-35$  –  $-31^{\circ}\text{C}$  заключается в начальном поверхностном разложении гидрата с образованием пленки переохлажденной воды и последующим ее замерзанием (подробно в обзоре [80]). После превышения температуры над равновесной при данном давлении, начинается поверхностное разложение частиц гидрата на газ и переохлажденную жидкую воду (например, [81]). Выделившаяся вода в метастабильном состоянии через некоторое время кристаллизуется, образуя лед. Когда на поверхности гидрата сплошная оболочка льда достигает некоторой критической толщины, дальнейшее разложение гидрата практически прекращается. При этом на границе гидрата и льда может образоваться зона рекристаллизации, где в зависимости от условий получения и хранения, гидрат может частично трансформироваться в лед и, наоборот, лед может частично рекристаллизоваться в гидрат (за счет диффузии газа в гидрате к границе раздела гидрат – лед). Кратковременное появление переохлажденной воды на поверхности гидрата при температурах выше  $-33^{\circ}\text{C}$  возможно и при наличии льда до начала разложения. При температурах ниже  $-35$  –  $-33^{\circ}\text{C}$  процесс гомогенной нуклеации льда из переохлажденной

воды протекает с высокой скоростью и вероятность появления переохлажденной воды на поверхности гидрата резко уменьшается. На поверхности гидрата сразу начинает появляться отдельные, не срастающиеся кристаллы льда. По всей вероятности это и приводит к прекращению самоконсервации при более низких температурах. Позже авторами работ [81-84], было показано, что появление метастабильной (переохлажденной) воды при диссоциации гидратов может происходить только при превышении температуры метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ (рис. 10). Например, в случае старта из точки 1 двухфазной области гидрат–газ на рис. 10 и повышения температуры при постоянном давлении, при пересечении кривой лёд–гидрат–газ в точке 2 в системе начнет разлагаться гидрат и образовываться лёд; разложение гидрата на газ и воду в этой области невозможно т.к. в контакте с жидкой водой гидрат здесь является стабильным. Дальнейшее повышение температуры приведет к пересечению метастабильного трехфазного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ (точка 3 на рис. 10), после чего в системе будет возможно появление жидкой воды. Аналогичные результаты были получены данным коллективом для гидратов, полученных из «сухой» воды [85].



**Рис. 10.** Фрагмент фазовой диаграммы системы вода–метан с изображением метастабильной кривой переохлажденная вода–гидрат–газ (по данным [83]);

$h$  – гидрат метана КС-I,  $i$  – лёд Ih,  $g$  – газовая фаза,  $i^*$  – переохлажденная вода,  
 $Q_1$  – квадрупольная точка

В гетерогенной кинетике известно большое число процессов типа  $A_{тв.} \rightarrow B_{тв.} + \text{газ}$ , в которых скорость разложения исходного вещества лимитируется процессом диффузии газа через слой твердого продукта реакции [86]. Самоконсервацию гидратов можно рассматривать как один из таких процессов. Так, в работах [87, 88] было обнаружено, что при температурах выше  $-84^\circ\text{C}$  разложение гидрата метана протекает в две стадии: сначала (в течение первых 10 минут) гидрат разлагается довольно интенсивно, а затем скорость

разложения резко падает вследствие образования на поверхности гидрата пленки льда. При этом было показано, что на поверхности гидрата образуется гексагональный лед. Дальнейшее разложение гидрата определяется условиями диффузии метана через поры или границы кристаллов льда. Таким образом, явление самоконсервации гидратов может быть описано в рамках известных представлений кинетики гетерогенных реакций. По оценкам, коэффициент диффузии метана через пленку льда при температуре  $-84^{\circ}\text{C}$  составил  $2.2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , а при  $-75^{\circ}\text{C}$  –  $8.7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Еще одна интерпретация явления самоконсервации гидратов дана в работе [89]. Здесь предполагается возможность перегрева твердого гидрата вследствие существования потенциального барьера для процесса образования корки льда. В работе [90] предложена модель, предлагающая альтернативный вариант теоретического описания самоконсервации газовых гидратов (на примере водорода). В данной работе предполагается, что гидрат стабилизируется избыточным давлением внутри фазы гидрата по сравнению с давлением во льду, возникающим за счёт разницы тепловых коэффициентов гидрата и льда

Следует также отметить, что на данный момент нет теоретической модели, способной полностью объяснить самоконсервацию гидратов. Рассмотренные выше подходы не позволяют уверенно предсказывать наличие/отсутствие самоконсервации для данного гидрата. В целом, проявление эффекта самоконсервации зависит от множества параметров и, в частности, от типа гостевых молекул [91].

#### **1.4. Образование гидратов в многофазных потоках при добыче нефти**

Известно, что перекачка выходящих из скважины многофазных потоков нефть + эмульгированный или свободный рассол (вода) + попутный нефтяной газ при подходящих для образования гидрата  $P$ - $T$  условиях связана с высокими рисками закупоривания трубопровода гидратными пробками [6, 8, 59, 61, 92, 93]. Некоторые авторы [93-95] подчеркивают важность «химического» фактора, в особенности, состава сырой нефти. Так, в ряде случаев, сырые нефти проявляют анти-агломерирующее и ингибирующее действие по отношению к газовым гидратам, что связано с типом и количеством природных поверхностно-активных веществ (ПАВ), присутствующих в таких нефтях (природные КИГ и АА). Помимо этого, известно о влиянии химического состава нефтей на стабилизацию/дестабилизацию таких дисперсных систем, как водонефтяные эмульсии [96-98]. По данным работ [94, 99, 100] тенденция гидратных частиц к агрегации и образованию гидратных пробок связана со смачиваемостью

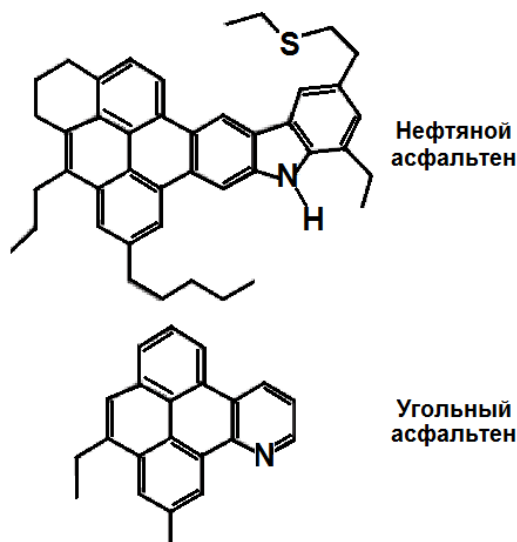
гидратных частиц. Если поверхность частиц гидрата смачивается нефтью, то их агломерация не происходит. Если же поверхность гидратных частиц смачивается водой или имеет промежуточную смачиваемость, то имеется большой риск образования гидратной пробки. Поскольку агломерация частиц гидрата происходит преимущественно за счет образования удерживаемых капиллярными силами водных «мостиков» между частицами, понятно, что агломерация гидратных частиц сильно зависит от содержания воды в эмульсии [8]. По мнению авторов работы [101] стабильные эмульсии типа вода в нефти не требуют привлечения дополнительных анти-агломерирующих агентов для предотвращения блокирования трубопровода, т.е. гидрофобизация поверхности гидрата (смачиваемость нефтью) во многом и определяется стабильностью эмульсий. Еще более усложняет ситуацию с возможностью выпадения из нефти парафинов, асфальтенов, различных органических/неорганических отложений и их комбинаций [98, 102-104], которые могут образовывать совместные агломераты с гидратами.

#### **1.4.1. Высокомолекулярные компоненты нефтей**

Одни из наиболее представительных групп гетероатомных высокомолекулярных соединений нефти входят в асфальтеносмоло-парафиновую фракцию (АСПФ). Характерные особенности АСПФ – значительные молекулярные массы, наличие в их составе различных гетероэлементов, полярность, парамагнетизм, высокая склонность к межмолекулярным взаимодействиям и ассоциации, полидисперсность и проявление выраженных коллоидно-дисперсных свойств [105]. В работе [98] подчеркивается различие асфальтенов, содержащихся в нефтях и углях. Как правило, нефтяные асфальтены имеют больший размер молекул, большие периферийные радикалы и большее соотношение количеств пятичленных и шестичленных углеродных колец (рис. 11).

Смолы и асфальтены обычно различают по их растворимости [98, 105-107]. Например, в [98] приведена методика их разделения, основанная на том, что асфальтены нерастворимы в н-алканах и растворимы в толуоле, а смолы растворимы в н-алканах, но не растворимы в этилацетате. При этом они сравнимы по размеру молекул. Также в данной работе отмечается, что, молекулы смол являются прекурсорами для молекул асфальтенов и могут быть переведены в них окислением. По размеру молекулы асфальтены сопоставимы, например, с молекулой октаэтилпорфирина. В модели профессора Т. Иена предполагается, что асфальтены представляют собой маленькие молекулы, а небольшие стопки конденсированных ароматических молекул асфальтенов могут быть описаны с позиций теории мицеллообразования. Данные мицеллы способны

дорастать до определенного размера и объединяться в большие агрегаты при достижении достаточно высокой концентрации. Типичный элементный состав асфальтенов: углерод (60-80%), водород (6-7%), азот (1-2%), сера (2-6%), кислород (0.5-2%), следы катионов металлов (например, Ni, V, Fe). В среднем в молекулах содержится от 4 до 10 конденсированных кольца; порядка 40 % углерода находится в ароматическом состоянии,



*Рис. 11.* Схематическое изображение молекул нефтяных и угольных асфальтенов

остальная часть – практически полностью представляет собой  $sp^3$ -гибридный углерод; основная масса серы находится в виде тиоэфирных, сульфидных и сульфоксидных группировок; азот в основном присутствует в виде пиррольных и пиридиновых колец [98, 105, 106].

Асфальтены являются одним из основных эмульгирующих агентов для водонефтяных эмульсий [97, 98, 100, 108]. При достаточно высоких концентрациях при сорбции на поверхность водных капель асфальтены могут образовывать ассоциаты, формируя при этом своеобразную сеть, в ячейках которой находятся капли воды. Влияние таких бронирующих оболочек на устойчивость и свойства эмульсий воды в нефти (как правило, при температурах выше комнатной) хорошо исследовано в связи с практической важностью этого вопроса. Агрегация асфальтенов хорошо описана как в чистых нефтях, так и в водонефтяных эмульсиях [98, 103]. При понижении температуры среды такие агрегаты могут выступать в качестве мест нуклеации парафинов [102, 104], что приводит к формированию асфальтеносмоло-парафиновых отложений (АСПО). При наличии условий, обеспечивающих стабильность гидратов, могут образовываться пробки со сложным компонентным составом гидрат–АСПФ [6, 8, 59, 61, 92, 93].

### 1.4.2. Кислотная фракция нефти

К «нафтеновым кислотам» относят все содержащиеся в сырой нефти карбоновые кислоты (рис. 12.) [105]. Содержание нафтеновых кислот в сырых нефтях, составляет от 0.01 до 2-3 массовых процентов, причем основная их часть содержится в высококипящих фракциях нефтей [107]. За счет наличия функциональных групп, способных формировать водородные связи, молекулы нафтеновых кислот склонны образовывать ассоциаты как с молекулами карбоновых кислот, так и с другими компонентами природных нефтей. В [107] приведены примеры разложения агрегатов асфальтенов в смеси гептана с толуолом после добавления в систему нафтеновых кислот. Как сами кислоты, так и их соли являются поверхностно-активными веществами и способны концентрироваться на межфазных поверхностях и стабилизировать дисперсные системы, в том числе водонефтяные эмульсии [98].



Рис. 12. Нефтяные кислоты

По данным работ [109, 110] увеличение степени биodeградации нефти приводит к повышению ее кислотность. Также имеются данные, что, чем больше уровень биodeградации нефти, тем больше содержится в ней сорбирующихся на поверхности гидрата полярных компонентов [111], при этом сорбирующиеся компоненты могут создавать как гидрофобную, так и гидрофильную поверхность гидратных частиц. Это говорит о том, что свойства поверхности гидратных частиц в нефтяных суспензиях определяются не количеством адсорбируемых компонентов, а их составом и структурой. Наличие сорбирующихся на поверхности гидрата компонентов является необходимым, но недостаточным условием для формирования смачиваемой нефтью поверхности гидрата, и, соответственно, проявления нефтью антиагломерирующих свойств.

Для выявления структурных особенностей нафтеновых кислот, ингибирующих и не ингибирующих образование газовых гидратов, норвежской группой исследователей была проведена серия работ [99, 111, 112] по экстракции и характеристике нефтяных кислот. После разделения общего кислотного экстракта на фракции была сделана попытка

химической характеристики каждой из них. По результатам анализов были сделаны выводы, что кислотные экстракты, выделенные из нефтей с низким риском образования гидратных пробок, содержат соединения от  $C_{10}$  до  $C_{49}$  с 2-7 атомами кислорода в молекуле, сложноэфирными группировками и не более двух ароматических колец.

### **1.5. Физико-химические аспекты образования, роста и разложения газовых гидратов в водонефтяных эмульсиях**

Образование гидрата в нефтяных дисперсных системах чаще всего происходит при реакции растворенного в нефти попутного нефтяного газа с эмульгированной в нефти водой [6, 8, 59, 61, 92, 93]. Здесь создаются оптимальные для протекания реакции гидратообразования условия – большая поверхность контакта нефть–вода и высокая концентрация газа в окружающей водные частицы нефти. В работах [113-115] предложены механизмы образования гидратов в эмульсиях, которые будут рассмотрены ниже.

Как уже отмечалось ранее, некоторые содержащиеся в нефтях природные компоненты могут выступать в качестве КИГ (кинетические ингибиторы гидратообразования, замедляют зародышеобразование гидратной фазы) и АА (анти-агломерирующие агенты, предотвращают слипание гидратных частиц между собой и блокирование трубопровода). Эти природные вещества по эффективности сравнимы со своими синтетическими аналогами, применяемыми в нефтяной промышленности, и способны конкурировать с ними за сорбционные места на поверхности гидрата [98, 99, 104, 111, 112]. Кроме того, значительный интерес представляет ряд запатентованных методик, непосредственно связанных с образованием гидратов из нефтяных эмульсий, устойчивостью суспензий гидрата в нефти и т.д. Так, например, запатентован метод совместной транспортировки нефти и попутного газа в газогидратной форме [116]. Для нефтей, склонных к формированию в них гидратных пробок, рассматриваются технологии COLD FLOW (предполагает введение в трубопровод сухого и, как следствие, не способного к слипанию) гидрата [117] и HYDRA FLOW [118]. В последнем случае в многофазный поток вводятся АА, которые и предотвращают слипание гидратных частиц. В целом, все эти методы решают задачу предотвращения агломерации гидратных частиц с целью формирования пригодной для трубопроводной транспортировки суспензии гидрата в нефти.

## 1.5.1. Нуклеация газовых гидратов

### 1.5.1.1. Теоретическое описание

Теория нуклеации в приложении к газовым гидратам подробно рассмотрена в работах [119, 120]. Различают гомогенную и гетерогенную нуклеацию. Гомогенная нуклеация происходит за счет флуктуации плотности в гомогенной метастабильной фазе (для определенности далее рассматриваем жидкость), в результате чего образуется способный к самостоятельному росту зародыш твердой фазы. Гетерогенная нуклеация новой фазы происходит на какой-либо из имеющихся в жидкости поверхностей: стенки сосуда, взвешенные частицы, граница раздела фаз и т.д. В качестве центра нуклеации выступают поверхности, контакт с которыми понижает поверхностную энергию зародыша твердой фазы. В противном случае зародышу новой фазы выгоднее образоваться по механизму гомогенной нуклеации. В результате процесс гетерогенной нуклеации характеризуется меньшей, по сравнению с гомогенной нуклеацией, энергией активации. Из литературы известны многочисленные примеры успешного управления зародышеобразованием в жидкости при помощи искусственно внесенных центров (подложек) с выраженной каталитической активностью для различных систем [121-124], в том числе есть примеры и для газовых гидратов [125-127].

Как известно, процесс появления первых центров кристаллизации носит вероятностный характер, вследствие чего переохлажденная жидкость может некоторое время существовать в метастабильном состоянии [124, 128-130]. Поскольку длительность индукционного периода является случайной величиной, она характеризуется некой функцией распределения и зависит от термодинамического пересыщения системы (чаще всего рассматривается величина переохлаждения), а также от наличия и активности гетерогенных примесей, катализирующих процесс нуклеации твердой фазы. Отметим, что в принципе гетерогенные частицы способны и дезактивировать центры зародышеобразования гидратов и, таким образом, ингибировать процесс гидратообразования.

Кратко рассмотрим теоретическое описание процессов нуклеации газовых гидратов (предложено в.н.с. ИНХ СО РАН к.х.н. В.И. Косяковым на основе [119, 120]). Скорость нуклеации  $J = \sum Q_k J_k$ , где  $J_k$  по определению равна:

$$J_k = (dn/dt) (1/Q_k), \quad (1)$$

где  $n$  – число зародышей, образовавшихся к моменту времени  $t$ ,  $Q_1 = V$ ,  $Q_2 = S$ ,  $Q_3, \dots, r = L_k$  соответствуют объёму жидкой фазы, в которой происходит гомогенная нуклеация, площади межфазной поверхности и количеству частиц сорта  $k$  (с одинаковой



нуклеационной активностью) соответственно. Уравнение (1) верно в случае независимого друг от друга действия механизмов нуклеации в объёме и на поверхностях.

В случае  $N_0$  одинаковых образцов, в каждом из которых объем водной фазы равен  $v$ , площадь поверхности равна  $s$ , а количество активных частиц сорта  $k$  равно  $l_k$  (т.е.  $q_k = v, s, l_k$ ),  $Q_k = (N_0 - n_k)q_k$  (при условии, что к моменту времени  $t$  зародыши образовались в  $n = \sum n_k$  образцах). Вероятность такого состояния будет равна  $\rho = n / N_0$ . Следовательно (1) примет вид:

$$J_k(t) = \sum_k \frac{1}{q_k} \frac{dn_k}{(N_0 - n_k)dt} = - \left( \sum_k \frac{1}{q_k} \right) \frac{d}{dt} \ln \left( \frac{N_0 - n}{N_0} \right) = - \left( \sum_k \frac{1}{q_k} \right) \frac{d}{dt} \ln(1 - \rho). \quad (2)$$

При стационарной нуклеации в изотермических условиях  $J_k = \text{const}$  и  $J = \text{const}$ , т.е.

$$\rho = 1 - \exp[-\sum J_k q_k (t - t_0)]. \quad (3)$$

Здесь  $t_0$  – момент времени, начиная с которого нуклеация протекает в стационарном режиме. Если система быстро охлаждается от комнатной температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , при которой проводятся измерения,  $t_0$  отвечает моменту времени, при котором образец охладился до температуры  $T_2$ . Из-за стохастического характера процесса нуклеации существует конечная вероятность образования зародышей еще на стадии его охлаждения до температуры  $T_2$ . Поэтому при определении скорости стационарной нуклеации из кривой распределения  $\rho(t)$  необходимо отбросить точки, соответствующие начальному неизотермическому участку.

Следует отметить, что состояние системы часто характеризуют долей образцов, в которых к заданному моменту времени не произошла нуклеация,  $\varphi = 1 - \rho$  (так называемая «функция выживания»).

Функции (1) и (2) применимы и к нестационарной нуклеации, для которой

$$\rho = 1 - \exp\left(-q \int_{t_0}^t J(t) dt\right). \quad (4)$$

При охлаждении образцов с постоянной скоростью  $w = -dT/dt$  выражение (4) принимает вид:

$$\rho = 1 - \exp\left[\left(\frac{q}{w}\right) \int_{T_0}^T J(T) dT\right]. \quad (5)$$

Здесь  $T_0$  – температура трехфазного равновесия газ–гидрат–вода в системе вода–метан при заданном давлении метана в системе. При этом скорость нуклеации гидрата метана или льда при охлаждении образцов со скоростью  $w$  можно определить по кривой распределения доли закристаллизовавшихся образцов от температуры

$$J = \frac{w}{q} \frac{d \ln(1 - \rho)}{dT} = \frac{w}{q} \frac{d \ln \varphi}{dT}. \quad (6)$$

В общем, скорость нуклеации определяется выражением

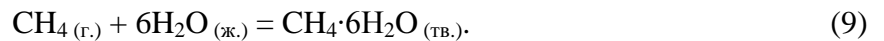
$$J = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right). \quad (7)$$

Здесь  $K$  – предэкспоненциальный множитель, для гомогенной нуклеации  $K = K_{hom} \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$ , для нуклеации на границе раздела между водным раствором и раствором  $\text{CH}_4$  в масляной фазе  $K = K_{surf} \text{ с}^{-1}\text{м}^{-2}$ , для нуклеации на частице, находящейся внутри капли,  $K = K_{part} \text{ с}^{-1}$ .  $\Delta G^*$  – работа образования критического зародыша, которая для сферического зародыша равна

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \sigma_{ef}^3 \Omega^2}{3 (\Delta G)^2}. \quad (8)$$

Здесь  $\sigma_{ef} = \sigma\psi$ ,  $\sigma$  – поверхностная энергия на границе «зародыш–среда»,  $\psi$  – коэффициент, равный 1 при гомогенной и  $0 < \psi < 1$  при гетерогенной нуклеации,  $\Delta G$  – пересыщение среды в расчете на моль,  $\Omega$  – мольный объем вещества зародыша.

В случае системы метан–вода пересыщение  $\Delta G$  задаётся переохлаждением  $\Delta T$  раствора метана в воде от температуры трехфазного равновесия  $T_0$  до температуры  $T$ . Возникновение зародыша гидрата в водяной капле связано с протеканием гетерогенной реакции:



Термодинамическое пересыщение раствора метана в воде при  $P_{\text{CH}_4}^0 = \text{const}$  определяется выражением

$$\Delta G = (\Delta S_r^0 + R \ln P) \Delta T + \left( \int_{T_0}^T \Delta C_{Pr} dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{Pr}}{T} dT \right). \quad (10)$$

Здесь  $\Delta C_{Pr}$  разность теплоемкости раствора и гидрата,  $\Delta S_r^0$  – стандартная мольная энтропия реакции образования гидрата из воды и метана. Выражением в скобках можно пренебречь и использовать приближение

$$\Delta G = (\Delta S_r^0 + R \ln P) \Delta T = \Delta S_r' \Delta T, \quad (11)$$

где  $\Delta S_r' = \text{const}$  – энтропия реакции (9) при стандартной температуре и давлении  $P$ . Тогда выражение (7) для скорости нуклеации с учетом (8) принимает вид

$$J = K \exp \left[ -\frac{B}{T(\Delta T)^2} \right], \quad (12)$$

где

$$B = \frac{16 \pi \sigma_{ef}^3 \Omega^2}{3 R (\Delta S_r')^2}. \quad (13)$$

Таким образом, для квазистационарной нуклеации зависимость

$$\ln J = \ln K - \frac{B}{T(\Delta T)^2} \quad (14)$$

прямолинейна [131]. Если механизм нуклеации неизвестен, дифференцирование функции распределения позволяет определить комбинированный параметр  $Z = Jq/w$ . Его зависимость от температуры описывается соотношением, вытекающим из уравнений (6) и (14),

$$\ln Z = \ln K' - \frac{B}{T(\Delta T)^2}, \quad (15)$$

где  $K' = Kq/w$ .

Радиус «эффективного» критического зародыша  $r_{ef}^*$  и число молекул в нем  $n_{ef}^*$  связаны с пересыщением среды выражениями

$$r_{ef}^* = \frac{2\sigma_{ef}\Omega}{\Delta G}, \quad n_{ef}^* = \frac{32}{3} \frac{\pi\sigma_{ef}^3\Omega^2 N_A}{\Delta G}. \quad (16)$$

где  $N_A$  – число Авогадро. Из (16) вытекают отношения между размерами зародыша при гомогенной ( $r^*$ ,  $n^*$ ) и гетерогенной нуклеации

$$\frac{r_{ef}^*}{r^*} = \psi, \quad \frac{n_{ef}^*}{n^*} = \psi^3. \quad (17)$$

Предэкспоненциальный коэффициент в уравнении (7) определяется выражением

$$K = zcv, \quad (18)$$

где  $z \approx 0.01 \div 1$  – фактор Зельдовича,  $c$  – концентрация центров нуклеации в системе,  $v = v_0 \exp\left[-\frac{U_a}{kT}\right]$  – частота встраивания кластеров  $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в кристаллическую решетку зародыша,  $U_a$  – энергия активации этого процесса. В поддержку данной кластерной теории нуклеации можно привести работу [132], где методами молекулярной динамики было показано, что при температурах  $-40 - -20^\circ\text{C}$  пустые клатратные водные полости могут быть настолько же стабильны, как и полости, стабилизированные молекулами газов.

### 1.5.1.2. Экспериментальное изучение нуклеации

Нуклеация газовых гидратов и льда изучались в работах [124-128, 133-138]. Для построения функции распределения индукционного периода, характеризующей данный процесс, используют две разновидности экспериментов. В изотермических экспериментах жидкость как можно быстрее переводят в метастабильное состояние (чаще всего быстро охлаждают), после чего измеряют временной промежуток между моментом, когда система стала метастабильной, и моментом начала кристаллизации [139]. При использовании политермического метода жидкость линейно охлаждают до температуры значительно ниже равновесной и фиксируют величину переохлаждения, при которой наступает кристаллизация [125]. Для набора статистически значимого массива данных эксперименты повторяются многократно, причем обычно это делают путем многократных циклов образования–разложения (плавления, растворения) твердой фазы [125, 133, 135-138]. Использование современных автоматических аппаратов позволяет повторять эксперименты сотни раз. В некоторых случаях такой подход невозможен из-за разрушения образца после одного цикла (например, укрупнение капель воды, обращение фаз в эмульсии). В таких

случаях (а также для того, чтобы избежать проявления «эффекта памяти») для накопления статистических данных прибегают к установкам с множественными ячейками [134]. При этом для обработки экспериментальных данных чаще всего пользуются так называемой функцией выживания, представляющей зависимость доли незамерзших образцов от времени или переохлаждения [125, 133, 136-138].

Экспериментально исследовано гидратообразование из эмульсий воды в модельных буровых растворах, содержащих около 16 масс. % воды и имеющих высокое содержание твердых частиц [140]. Была показана сильная зависимость индукционного периода гидратообразования от переохлаждения; сигналы на термических кривых имели преимущественно симметричную форму. Кинетика образования гидратов из эмульсий была описана на основе модели, предполагающей, что каждая из капель в эмульсии представляет собой независимый микрореактор. Такая модель объясняет симметричную форму сигнала [141, 142]. В [143] предлагается значительно доработанная модель, описывающая рост гидрата метана в таких системах, учитывающая прорастание зародышей в популяции капель (подразумевается то, что зародыш может образоваться в любой из капель популяции). В данной модели использовалось 4 параметра, хорошо коррелирующие с экспериментом: константа скорости, пересыщение метана в нефтяной фазе, среднее и стандартное отклонения индукционного периода. В [133] Simon R. Davies с коллегами была изучена системы метан (ксенон) – эмульсия вода/нефть (содержание воды составляло 30 масс. %). Здесь также было продемонстрировано уменьшение индукционного периода гидратообразования с увеличением переохлаждения системы и предположено наличие в исследованной ими системе процесса вторичной индукции гидратов, т.е. переноса гидратообразования с одной капли на другие. В работах [125, 134, 138] показано, что введение в систему дополнительной поверхности приводит к изменению механизма нуклеации с гомогенного на гетерогенный. Также практически во всех рассмотренных здесь работах было определено, что нуклеация частиц гидрата и льда разделена во времени.

Основным методом изучения нуклеации газовых гидратов на данный момент является дифференциальная сканирующая калориметрия [133, 140, 141, 143, 144], хотя в некоторых работах индукционные времена появления первых центров кристаллизации определялись по началу резкого падения давления за счет образования гидрата [135, 145, 146]. Применение такого метода исследования процесса нуклеации газовых гидратов невозможно в случае высоковязких нефтей. Ещё одним способом изучения данного процесса является привлечение методов рассеяния лазерного излучения. В [107] этот

метод использован для определения критических размеров зародышей газогидратов. Сообщается, что они лежат в пределах 5-30 нм.

Влияние добавок КИГ на индукционные времена образования гидратов в эмульсиях воды в нефти было, например, исследовано в работах [147-150]. Рассмотрим некоторые примеры. В работе [147] было показано, что применение поливинилкапролактама (**PVCap**, наиболее широко используемый полимер в качестве КИГ, рис. 13) в системах с содержанием воды 30 масс. % позволяет увеличить как среднее значение индукционного периода, так и ширину его функции распределения. Наиболее близкие, по сравнению с коммерческими КИГ на основе поливинилпирролидона и PVCap, значения индукционных периодов были достигнуты при использовании *co*-полимеров 2-алкил-2-оксазолинов [145]. Лучший результат был получен в случае использования метильных и изо-бутильных алкильных радикалов. Также по данным [148] конкурировать с коммерческими КИГ может полиэтиленоксид. Авторами работы [55] предлагается процедура характеристики эффективности КИГ при повторном гидратообразовании из того же образца. Эта процедура исключает стохастический характер кристаллизации гидрата за счёт наличия в воде прекурсоров гидратных структур, образовавшихся после первого цикла образования и разложения гидрата. Наиболее полный обзор по применяемым КИГ и предполагаемым механизмам их действия приведен в [149, 150].

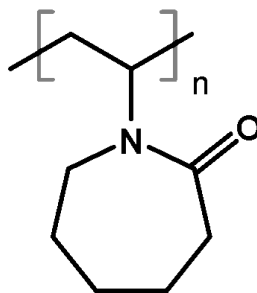


Рис. 13. Структурная формула PVCap

Помимо этого много работ направлены на поиск новых классов соединений, проявляющих ингибирующие свойства по отношению к нуклеации и росту газовых гидратов. В качестве примера можно привести недавние работы, продемонстрировавшие принципиальную возможность использования аминокислот [151-153] и неорганических солей [154, 155] в качестве КИГ.

### 1.5.2. Рост, агломерация и разложение гидратных частиц в нефтяных суспензиях

В моделях образования газовых гидратов в нефтепроводах в качестве стартовой системы рассматривается эмульсия вода/нефть с диаметром водных капель в несколько

десятков мкм [113-115]. В условиях, благоприятных для гидратообразования (присутствие газа-гидратообразователя, соответствующие  $T$ ,  $P$ ), после появления на водных каплях первых центров кристаллизации их поверхность быстро покрывается плёнкой гидрата (тангенциальная скорость роста гидрата  $\approx 0.3$  мм/с; толщина пленки, покрывающей каплю, составляет 10-30 мкм). Дальнейший рост гидрата происходит «внутри» частицы. Для эмульсий типа вода/нефть с размером капель воды более 50 мкм и эмульсий типа нефть/вода лимитирующей стадией является диффузия газа через нефть и корку гидрата на поверхности капель воды. В системах с размером капель воды менее 50 мкм лимитирующая стадия – перенос метана через границу газ–нефть. Исследовано влияние интенсивности перемешивания, степени пересыщения системы и количества воды в эмульсии на начальную скорость гидратообразования. Показано, что в обратных эмульсиях увеличение любого из этих параметров приводит к возрастанию начальной скорости гидратообразования. В процессе роста частицы гидрата могут слипаться друг с другом (особенно в присутствии свободной воды) и, при достижении агломератами определённых размеров, блокировать трубопровод. В ряде случаев такие пробки могут содержать всего 3% гидрата [115].

Присутствие гидрата в нефти приводит к изменению её реологических свойств, как по сравнению с самой нефтью, так и с исходной эмульсией. Например, в пособии [107] упоминается о возможности повышения вязкости жидкости даже в случае визуально не наблюдаемых частиц гидрата. По мнению авторов это объясняется наличием параллельных процессов роста гидрата метана как на межфазной поверхности газ–жидкость, так и в форме гель-кристаллов из растворенного в жидкости газа. Примером работ, затрагивающих практически все вопросы, касающиеся реологии суспензий гидратов в нефти, могут послужить [156-159].

Важное значение для понимания кинетики гидратообразования в эмульсиях воды в нефти имела серия работ [115, 160-162], посвященных изучению закономерностей изменения размера частиц воды в эмульсиях и частиц гидрата в суспензиях непосредственно в процессе гидратообразования. Авторы использовали Focused Beam Reflectance Method (**FBRM**, метод фокусировки отраженного луча) и Particle Video Microscope (**PVM**, видео микроскопия высокого разрешения), с помощью которых в [115] был предложен механизм увеличения размера частиц гидрата по сравнению с начальными каплями воды. В работе [161] продемонстрирована применимость FBRM для изучения процессов кристаллизации и агломерации гидратных частиц в «петле» (лабораторная установка, моделирующая трубопровод и движение в нем многофазных потоков). На основании проведенных исследований был разработан алгоритм формирования 3D

агрегатов частиц и построение их распределения по размерам. Анализ формы плеча в распределении со стороны больших размеров и максимальной длины измеренной хорды позволил получить информацию о компактности агломерата и числе первичных частиц в нем, соответственно.

В работе [160] исследовалось гидратообразование из воды, эмульгированной в двух типах сырых нефтей: «Сопгое» (плотность 0.84 кг/л, содержание асфальтенов 0.31 масс.%) и «Saratinga» (плотность 0.92 кг/л, содержание асфальтенов 6.2 масс.%); объёмное содержание воды 30%. Готовились эмульсии со следующими размерами капель воды: (1) < 5 мкм, (2) 5-15 мкм и (3) 20-150 мкм. В ходе гидратообразования для частиц менее 15 мкм заметной агломерации не наблюдалось, в то время как в эмульсии (3) происходило значительное укрупнение частиц гидрата по сравнению с начальными каплями воды. В первых двух эмульсиях 80-85% воды превращалось в гидрат в течение суток, затем образование гидрата резко замедлялось. В эмульсии (3) за 1.5 суток в гидрат превратилось около 50% воды и его образование продолжалось с заметной скоростью. При разложении гидрата наблюдалась (визуально и по данным электропроводности) сильная агломерация гидратных частиц, приводящая к образованию больших, сливающихся между собой, водных фрагментов. После окончания разложения гидрата происходила реэмульсификация водной фазы.

Исследование гидратообразования из эмульсий калориметрическими методами проводилось, например, в работе [163]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было изучено влияние образования/диссоциации гидратов на стабильность эмульсий воды в нефти с использованием различных сырых нефтей. Анализ полученных данных показал, что образование гидратов с последующей диссоциацией разрушает эмульсии в нефтях с низким содержанием асфальтенов. Это же происходит при высокой концентрации смол, предотвращающих осаждение асфальтенов на водной капле. В нефтях с более высокой долей асфальтенов эмульсии не разрушались, что было связано с возможностью образования асфальтенами жёстких бронирующих оболочек на поверхности капель воды. Вместе с тем, в работе [104] отмечалось, что при высоких содержаниях асфальтенов их осаждение в присутствии гидратов само по себе может приводить к катастрофической агломерации и блокированию потока.

В работах [164, 165] исследования проводились на модельных системах  $CCl_3F$ -эмульсия воды в нефтях. В [165] калориметрически было изучено образование гидрата  $CCl_3F$  из эмульсии воды в нефти в режиме охлаждения с постоянной скоростью. Показано, что максимальное выделение тепла (и, соответственно, максимальная скорость образования гидрата) наблюдаются непосредственно после нуклеации гидрата. Работа

[166] посвящена изучению образования гидрата  $CCl_3F$  в водонефтяных эмульсиях методом измерения диэлектрической проницаемости образцов. Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны диэлектрические проницаемости образцов и показана применимость данного метода для мониторинга образования и накопления гидратов в дисперсных системах. Здесь же можно упомянуть и о работе [167], авторы которой продемонстрировали применимость метода протонного ЯМР для определения степени превращения находящейся в эмульсии воды в гидрат.

Prasad U. Karanjkar с сотрудниками калориметрически изучали образование гидрата циклопентана в модельной системе циклопентан–изооктан–вода с эмульгированием воды и без него [168]. В качестве системы сравнения использовали систему изооктан–вода также с эмульгированием воды и без эмульгирования. В случае дисперсной фазы воды в обоих случаях при охлаждении наблюдался экзотермический эффект, соответствующий образованию льда, при нагревании наблюдался эндотермический эффект вблизи  $0^{\circ}C$ , связанный с таянием льда. В гидратообразующей системе циклопентан–изооктан–вода проявлялся дополнительный эндотермический пик, соответствующий диссоциации гидрата (наблюдался сразу после эндотермического эффекта таяния льда). Тепловой эффект таяния льда для эмульсии вода/циклопентан + изооктан был меньше по сравнению с таковым для эмульсии вода/изооктан. Гидратообразование здесь происходило одновременно с таянием льда при появлении свободной воды на межфазной поверхности. Аналогичные эксперименты проводились с двухфазной смесью циклопентан–вода без добавления ПАВ и без эмульгирования. Как и в эмульсии, при охлаждении здесь наблюдался экзотермический эффект, соответствующий образованию льда. Однако при нагревании системы эндотермический эффект диссоциации гидрата отсутствовал. Следовательно, в этой системе гидрат либо не образуется, либо присутствует в слишком малом количестве для детектирования методом микро-ДСК. Отсутствие гидратообразования в системе без эмульгирования показывает, что процесс гидратообразования зависит от доступной межфазной поверхности между гидратообразующим компонентом и водной фазой. Это означает, что образование гидрата происходит на поверхности контакта фаз. Исходя из полученных данных, процесс образования гидрата циклопентана из эмульсии вода/циклопентан был представлен следующим образом:

- нуклеация гидратных частиц в слое жидкой воды, образующейся на поверхности льда (быстрый процесс);



- образование тонкой поликристаллической корки гидрата вокруг частицы льда (тангенциальный рост гидрата, лимитируемый массопереносом циклопентана в реакционную зону);

- дальнейший радиальный рост гидрата, лимитируемый диффузией воды или циклопентана через гидратную корку (большую роль играет формирование трещиноватости гидратной корки за счёт механических напряжений вследствие увеличения объема во время гидратообразования).

Образование гидратов из эмульсий с большим содержанием воды (>60 об.%) исследовалось в работах [113, 114]. В [113] продемонстрировано, что стабильность эмульсии коррелирует со скоростью образования гидратов (чем стабильнее эмульсия, тем выше скорость образования). Скорость образования гидрата из прямой эмульсии (нефть в воде) во всех случаях оказалась более низкой по сравнению со скоростью образования гидрата из обратной эмульсии (вода в нефти). В прямой эмульсии образование гидрата происходит в две стадии с обращением фаз: на первой стадии скорость образования гидрата значительно меньше, чем в обратной эмульсии, а скорость второй стадии сравнима с таковой для обратного типа эмульсий. Схожие результаты были получены в работе [114]. Здесь образование и разложение гидратов было сопряжено со значительной агломерацией частиц за счёт присутствия свободной воды. Для эмульсии с 68 об.% воды при разложении гидрата происходило обращение фаз. В прямых эмульсиях образование гидрата также происходило на границе раздела фаз, а разложение гидрата здесь способствовало эмульсификации нефти; во многих случаях наблюдалось образование так называемых множественных эмульсий, т.е. эмульсий, где в сравнительно крупных каплях дисперсной фазы находятся мелкие капли дисперсионной среды.

Как отмечалось выше, в некоторых нефтях уже могут содержаться анти-агломеранты (АА), обеспечивающие смачиваемость поверхности гидратных частиц нефтью и предотвращающие их слипание [98, 99, 101, 104, 111, 112]. Знание о типах соединений, способных выступать в качестве АА, необходимо, например, для реализации технологии транспорта газа в виде газовых гидратов [116, 118]. Попытка выделения таких природных АА была сделана в работах [99, 109, 111, 112]. ИК-спектры выделенных фракций включали полосы, относящиеся к колебаниям С–Н, С=C, О–Н (спиртовые, фенольные и/или карбоксильные), С=О карбоновых кислот и сложных эфиров. В экстрактах нефтей с низким риском пробкообразования С=О группировки преобладали над С=C; для экстрактов нефтей с высоким риском – обратная ситуация, при этом во всех случаях увеличение уровня биодegradации приводило к увеличению соотношения содержания групп С=О к С=C. В данных работах отмечается, что активность выделенной из нефтей

кислотной фракции может сильно варьироваться за счет сдвига в равновесии кислот мономер-мультимер. Высокую поверхностную активность данной фракции при этом можно было бы ожидать, если бы мономеры являлись преобладающей формой частиц. Делается предположение, что данные соединения (кислотной фракции) преимущественно адсорбируются на поверхности гидрат-нефть, а по отношению к поверхности нефть-вода они неактивны. В [169] было высказано аналогичное предположение и показана эффективность данного типа соединений в качестве АА на примере сложного эфира лимонной кислоты.

Зависимости транспортируемости суспензий газовых гидратов, полученных из эмульсий с большим содержанием воды, от концентрации АА была изучена в [170]. Было показано, что во время образования гидрата в системе с 60 об.% воды тип эмульсии изменился с нефть/вода на вода/нефть (определено по началу более резкого роста вязкости от объёмной доли гидрата). Увеличение концентрации АА в данной системе привело к смещению точки обращения фаз в область больших объёмных долей гидрата. Также увеличение концентрации АА приводило к уменьшению подвижности жидкой фазы, захваченной во внутренние поры гидратных агломератов и, следовательно, к уменьшению размера агрегатов, т.е. улучшало способность к транспортируемости. При концентрациях воды > 70 об.% обращения фаз при образовании гидрата не происходило. Было показано, что в присутствии оптимальной концентрации АА в эмульсии нефть/вода можно транспортировать больше гидрата, чем в эмульсии вода/нефть.

Типичными АА для гидратов КС-II являются бромиды тетрабутиламмония и тетрапентиламмония. Использование этих веществ на континентальных шельфах ограничено из-за их токсичности. В связи с этим делаются попытки найти экологически чистые и более эффективные АА. Например, в работе [171] сообщается об использовании в качестве АА бис- и поли-четвертичных аммониевых солей. Лучший результат показывают соли с пентильными радикалами, несколько хуже с бутильными. Такая же тенденция наблюдалась и для моно-четвертичных аммониевых солей. Наилучшие результаты получены для дибромидов 1.8-бис-(трибутиламмоний)октана и 1.8-бис-(трипентиламмоний)октана. В настоящий момент проводятся работы по молекулярному моделированию для понимания этого эффекта. Исчерпывающие на данный момент данные по применяемым АА и предполагаемым механизмам их действия можно найти в обзорах [149, 150].

Неожиданным и интересным результатом, полученным при изучении АА, стала обнаруженная в работе [101] способность метанола при малых концентрациях (около 0.5% масс.) выступать в качестве *co*-сурфактанта АА и улучшать их эффективность.

Примечательно это тем, что метиловый спирт является универсальным ингибитором – при больших концентрациях он выступает в роли «термодинамического» ингибитора гидратообразования, а при малых – анти-агломеранта. Позднее авторами приведенной работы данный состав (0.1-5% масс. биосурфактанта рамнолипида (рис. 14) и 0.05-5% масс. метанола) был запатентован в качестве эффективных АА для предотвращения блокирования трубопровода при транспортировке многофазных потоков с риском гидратообразования [172].

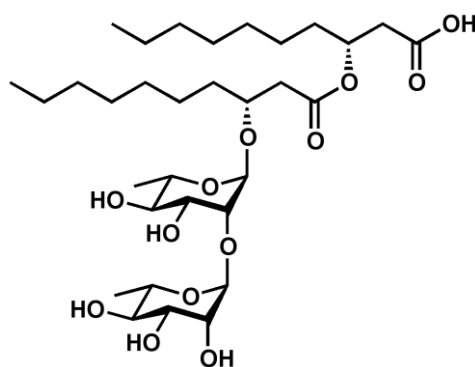


Рис. 14. Рамнолипид

#### 1.6. Заключение и постановка задачи

В недавнем обзоре работ по газовым гидратам профессора D. Sloan [8] он выделяет 7 наиболее интересных и важных задач гидратных исследований прикладной направленности: (1) изучение термодинамических и кинетических особенностей образования газовых гидратов в водонефтяных эмульсиях при давлениях свыше 70 МПа (в том числе с газами с высокой кислотностью); (2) изучение гидратообразования в системах с высоким содержанием солей; (3) исследование взаимодействий КИГ с гидратами, определение механизма их действия и области применимости по таким параметрам как содержание воды в эмульсиях, солёность, переохлаждение; (4) проведение работ по изучению физико-химического поведения газовых гидратов в стволах скважин и трубопроводов при остановке и возобновлении добычи; (5) детальное изучение взаимодействий между гидратами и компонентами сырых нефтей (тяжёлыми углеводородами, смолами, асфальтенами, неорганическими солями, песком, продуктами коррозии); (6) исследование реологии многофазных потоков (нефть–вода–газ–различные твердые примеси) в различных режимах при образовании гидратов; (7) построение распределения гидратов вдоль трубопровода, определение мест их скопления. На аналогичной конференции тремя годами ранее им были поставлены только 2 проблемы [173]: (1) детальное изучение взаимодействий между гидратами и другими типами отложений при нефтедобыче, и (2) применение концепций, разработанных для

контролирования потока внутри промышленного трубопровода, для предупреждения выбросов и повреждения глубоководных скважин. Можно отметить, что за относительно короткий промежуток времени произошло значительное расширение круга стоящих перед исследователями проблем, причем значительная их часть акцентирована на детальном понимании процесса образования гидратных суспензий в нефтях и комплексного понимания физико-химического поведения таких суспензий. Можно уверенно утверждать на основании литературных данных, что изучение особенностей образования, поведения и свойств суспензий газовых гидратов в сырых нефтях является актуальной научной и технической задачей. Из этого можно сделать вывод, что без изучения каждой грани рассматриваемого процесса нельзя в полной мере понять его как целое. Так, например, анализ литературных данных показывает, что систематического исследования процессов нуклеации газовых гидратов в эмульсиях воды в нефтях до настоящего времени практически не проводилось, а подавляющее большинство имеющихся исследований было выполнено при небольших положительных температурах. Образование и, в особенности, разложение гидратных суспензий при температурах ниже 0°C до настоящего времени и вовсе практически не исследованы. Вместе с тем хорошо известно, что именно в этом диапазоне температур проявляется интересное и важное для практических приложений явление самоконсервации газовых гидратов. Эти обстоятельства и определили интерес к теме данного исследования.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

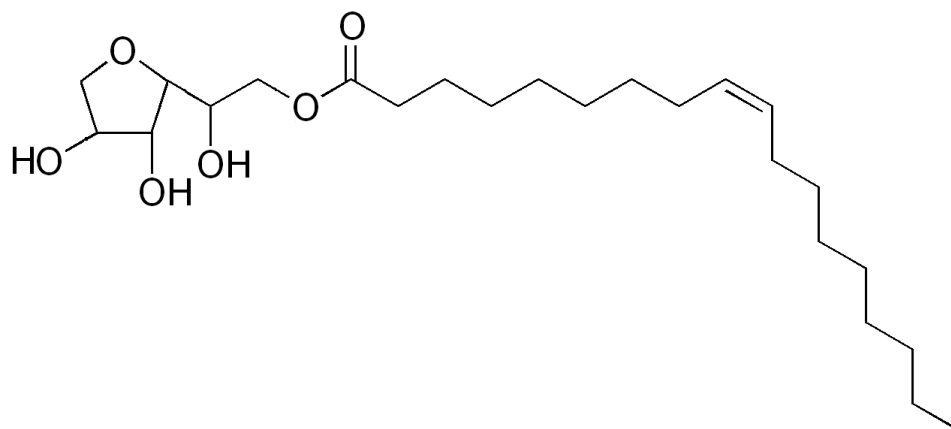
### 2.1. Используемые реактивы и образцы нефтей

В работе были использованы следующие газы и газовые смеси:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CO}_2$ , смесь 1 (метан – 69.6 мол.%, этан – 21.6 мол.%, пропан – 8.8 мол.%), смесь 2 (метан – 64.6 мол.%, этан – 25.1 мол.%, пропан – 10.3 мол.%). Чистота индивидуальных газов составляла не менее 99.9%. Также были использованы дистиллированная вода, декан «х.ч.», толуол квалификации «осч», пентан квалификации «ч.д.а.», ПАВ Span 80 (производство Sigma-Aldrich), образцы нефтей десяти месторождений (табл. 3), АСПО, отобранные на Иреляхском месторождении (содержат 4.1 мас.% асфальтенов и 12.6 мас. % смол).

### 2.2. Методики приготовления эмульсий

Все используемые в работе эмульсии воды (дисперсная среда) в нефти (дисперсионная среда) содержали 50 мас.% воды. Основные характеристики использованных нефтей и дисперсионных сред представлены в табл. 3. Помимо этого в качестве дисперсионной среды использовалась нефть СМ-АВ-4, разбавленная деканом или толуолом (СМ-АВ-4\_Д – 50 масс.% декана, СМ-АВ-4\_Т1 – 50 мас.% толуола и СМ-АВ-4\_Т2 – 25 мас.% толуола). В роли дисперсной фазы в случае декана, толуола, ЮТМ, декан-АСПО и толуол-АСПО выступал 1%-й (по массе) водный раствор ПАВ Span 80; остальные эмульсии готовились без применения добавок, т.е. из дистиллированной воды. Span 80 использовался в качестве эмульгатора; он представляет собой сложный эфир олеиновой кислоты и сорбита (рис. 15). Все нефти перед использованием их в качестве дисперсионных сред выдерживались при 80°C в течение 6 часов и, далее, фильтровались от механических примесей.

Эмульсии в нефтях ВчМ, ГМ СМ, ММ, ВЕМ, ВМ и УМ готовили при комнатной температуре с помощью бытового электрического миксера (800 об/мин) в течение 20 мин без добавок синтетических ПАВ. На технических весах с точностью до 0.1 г готовили навески 200 г нефти и 200 г воды, далее их перемешивали в химическом стакане. Приготовленную эмульсию помещали в делительную воронку и выдерживали в течение 2-х суток. Как правило, отслаивалось не более 1-2 капель воды, т.е. состав эмульсии практически не менялся. Эмульсии были стабильны в течение длительного времени (месяцы).



*Рис. 15.* ПАВ Span 80

Приготовление эмульсий на основе нефти СМ-АВ-4 (СМ-АВ-4, СМ-АВ-4\_Д, СМ-АВ-4\_Т1) проводили с помощью лабораторной магнитной мешалки при 1250 об/мин в течение 20 мин. Стабильность приготовленных таким образом эмульсий составляла несколько месяцев для нефтей СМ-АВ-4 и ММ и около суток для эмульсий на основе СМ-АВ-4\_Д и СМ-АВ-4\_Т1. В случае декана, толуола, нефти ЮТМ, СМ-АВ-4\_Т2, декан-АСПО и толуол-АСПО перемешивание проводили с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (22 кГц). Дисперсионную среду при этом охлаждали тающим льдом, а дисперсную среду добавляли небольшими порциями. Эмульсии в этом случае были стабильны в течение суток. Эмульсию вода/нефть РМ готовили с помощью бытового высокооборотного блендера (22000 об/мин) в воздушном термостате. Стабильность данной эмульсии оценивается в несколько суток. В таблице 3. приведены некоторые характеристики полученных эмульсий.

## Характеристики исходных нефтей и эмульсий

Характеристика \ Шифр нефти	ЮТМ	ВчМ	ГМ	СМ	СМ-АВ-4	ММ	ВЕМ	ВМ	УМ	РМ	Декан-АСПО	Толуол-АСПО	Декан	Толуол
Содержание асфальтенов, масс. %	Отс.	0.1	2.2	1.1	1.5	0.5	0.7	2.6	9.9	-	1.8	1.8	Отс.	Отс.
Содержание парафинов, масс. %	-	2.3	5.1	4.2	1.9	-	3.6	-	1.1	3.7	-	-	Отс.	Отс.
Содержание смол, масс. %	7.6	19.7	5.1	7.7	10.7	4.0	6.8	7.7	31.1	-	5.5	5.5	Отс.	Отс.
$T_{\text{потери текучести}}, ^\circ\text{C}$	< -30	-43	+6	-16	-	-	-	-	-	-	-	-	-30	-95
Плотность нефти, кг/м <sup>3</sup>	819	858	863	842	865	841	834	879	965	826	778	859	730	867
Вязкость нефти, мПа·с	55.8	19.3	25.1	-	17.3	-	-	-	7062.0	-	-	-	0.85	0.56
Плотность эмульсии, кг/м <sup>3</sup>	908	919	931	890	-	890	880	930	990	-	-	-	-	-
Вязкость эмульсии, мПа·с	109	184.9	130.8	25.2	-	45.5	7.5	12.9	5060.0	-	-	-	-	-
Средний диаметр капли воды (стандартное отклонение)/ диапазон, мкм	47 (40)/ 10-260	20 (9)/ 6-69	16 (4)/ 6-25	22 (9)/ 4-67	37 (23)/ 12-155	22 (7)/ 13-41	26 (16)/ 3-92	20 (6)/ 6-37	37 (20)/ 5-82	72 (14)/ 31-119	29 (13)/ 10-147	35 (21)/ 15-186	72 (23)/ 19-196; 38* (16)*/ 16-113*	31 (13)/ 10-88
Площадь поверхности вода-нефть на 1 г воды, м <sup>2</sup>	0.04	0.26	0.34	0.20	0.08	0.22	0.13	0.26	0.11	0.08	0.13	0.08	0.07; 0.11*	0.14

Примечание. \* в случае системы вода/декан было приготовлено 2 эмульсии с различным диаметром капель воды

### 2.3. Исследование равновесных кривых образования/разложения гидрата в системах газ–эмульсия вода/нефть методом скачка давления

Принципиальная схема установки для исследования равновесных условий образования газовых гидратов методом скачка давления изображена на рис. 16. Ячейка высокого давления (1) изготовлена из бериллиевой бронзы; внутренний диаметр и высота рабочей камеры составляют 20 мм. Внизу к камере подведена магнитная мешалка (2), температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары (3). Через систему подачи газа (4) в ячейку напускали газ, давление которого определяли по датчику давления (5). Показания датчиков температуры и давления регистрировались прибором МИТ-8.03 (6) в цифровом формате. Жидкостный термостат (8) позволял охлаждать/нагревать систему с заданной скоростью. Максимальные ошибки определения давления и температуры составляли  $\pm 0.5\%$  от измеряемой величины и  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  соответственно. В типичном эксперименте в рабочий объем камеры помещали 1-2 капли водонефтяной эмульсии, промывали газом-гидратообразователем (метаном, этаном, пропаном, смесью 1 или 2), устанавливали требуемое начальное давление (от 0.3 до 12 МПа) и термостатировали систему; образование гидрата отслеживали по

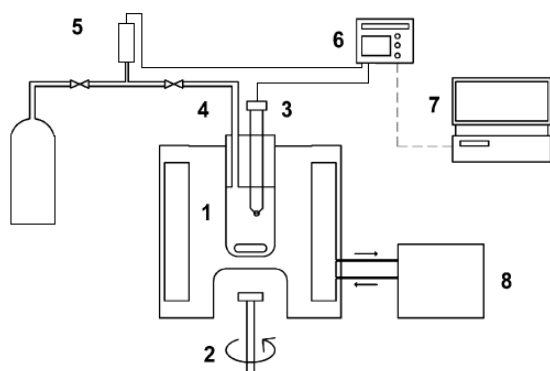


Рис. 16. Принципиальная схема установки

1. Ячейка высокого давления
2. Магнитная мешалка
3. Термопара
4. Система подачи газа
5. Датчик давления
6. МИТ-8.03
7. Компьютер
8. Термостат

снижению давления при постоянной температуре. Затем нагревали систему с заданной скоростью ( $\approx 0.2^\circ\text{C}/\text{мин}$ ); разложение гидрата фиксировали по скачку давления. На рис. 17. представлен вид получаемой при этом  $P$ - $T$ -зависимости. На полученной кривой можно выделить стадии охлаждения (1), наработки гидрата (2) и этап нагрева (3) с последующим разложением гидрата (4). В условиях герметичности системы и при отсутствии химических реакций линия охлаждения совпадает с линией нагрева. Температура и давление в точке перегиба между линиями (3) и (4) соответствует точке на равновесной кривой вода-гидрат-газ. Правильность работы установки проверяли по известной равновесной кривой чистого гидрата метана, полученного из дистиллированной воды.



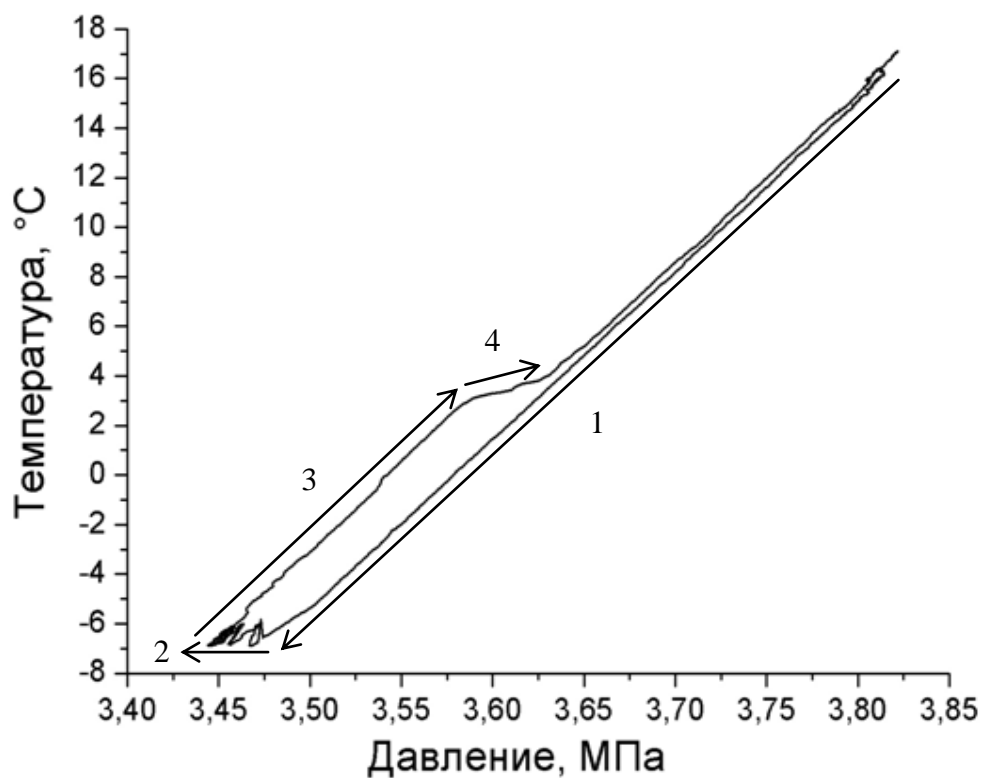


Рис. 17. Экспериментальная  $P$ - $T$ -зависимость

#### 2.4. Синтез образцов нефтяных суспензий гидратов

Синтез образцов гидратов осуществлялся в аппарате (бомбе) высокого давления, снабженном электронным датчиком давления и запорным вентилем; схема автоклава и его внешний вид приведены на рис. 18. В камеру загружали ~25 мл эмульсии, промывали (использовались разные камеры) её газом и подавали газ до определённого давления (6-9, 3-3.2, 0.4-0.5 и 2.5-3 МПа в случае метана, этана, пропана и смеси 2 соответственно). Далее автоклав выдерживали при постоянной температуре 1°C. В ходе эксперимента регистрировали, с записью на компьютер, давление, температуру и время.

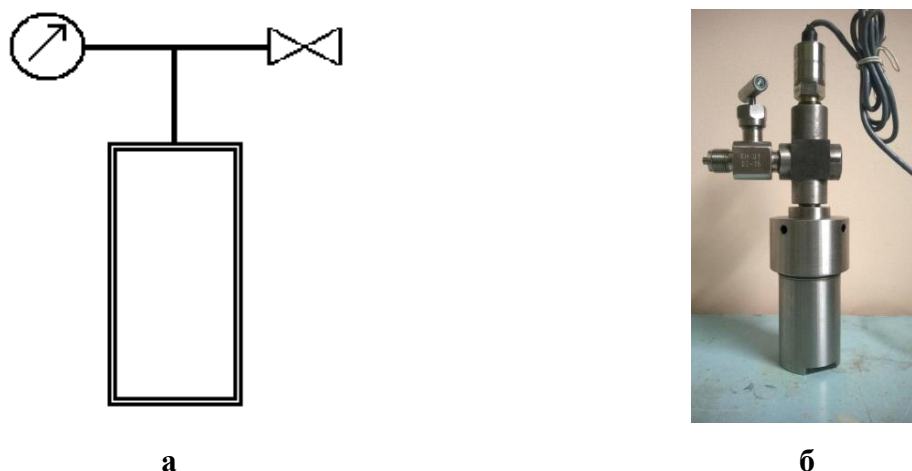


Рис. 18. Схематическое изображение аппарата высокого давления (а); внешний вид (б)

Об образовании гидрата судили по падению давления в системе. Эксперимент продолжался от одного дня до двух месяцев. Для дальнейшего изучения гидрата в полученной суспензии весь автоклав охлаждали до температуры кипения жидкого азота (-196°C) и извлекали замороженный образец. В дальнейшем образцы хранили в жидком азоте. В некоторых случаях образец извлекался без замораживания при -20°C.

## **2.5. Разделение замороженной и измельченной нефтяной суспензии гидрата метана на фракции по размеру частиц**

В этой части работы использовалась суспензия гидрата метана в нефти ГМ. Она синтезировалась в течении 72 суток, степень превращения воды в гидрат в среднем составила 95%. Образец данной суспензии был извлечен из автоклава при температуре кипения жидкого азота, раздроблен в охлаждаемой жидким азотом ступке и разделён на фракции по размерам частиц при этой же температуре. Просеивание раздробленной суспензии проводилось на колонке сит, расположенных сверху вниз в порядке уменьшения размера ячейки; размеры частиц в каждой фракции находились в следующих диапазонах: < 0.25; 0.25 – 0.5; 0.5 – 1; 1 – 2; > 2 мм.

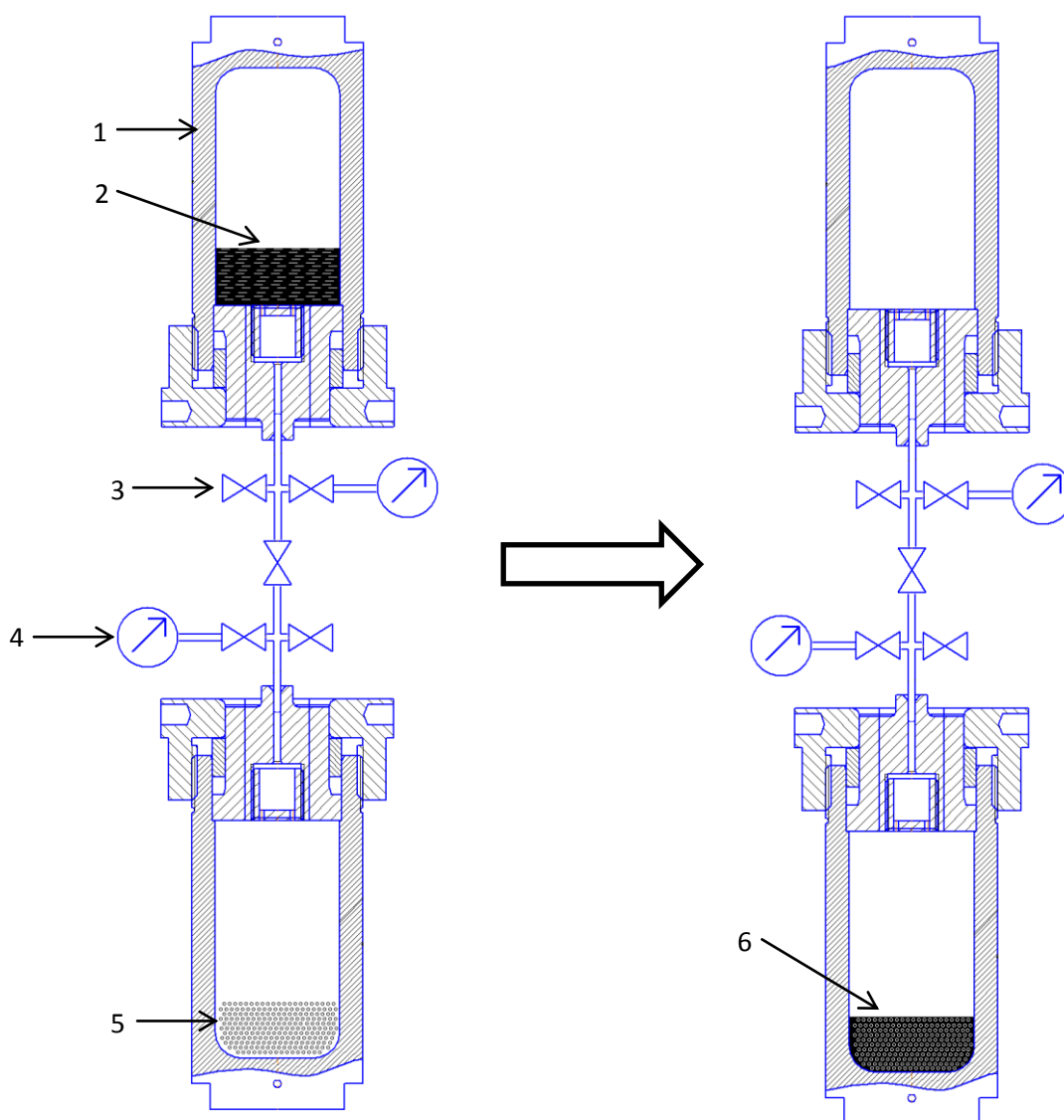
## **2.6. Отмывка гидрата метана от матрицы нефти**

Все операции отмывки образца суспензии гидрат метана/нефть ВчМ от нефти производились в охлаждаемом боксе при температуре -20°C и атмосферном давлении. При отмывке суспензия разбавлялась охлажденным до -20°C пентаном, полученная смесь центрифугировалась и жидкость сливалась. Процедуру повторяли 3 раза. В остатке мы имели грязно-белый мелкодисперсный порошок, интенсивно выделяющий газ при нагревании, и несколько каплеобразных кусков с характерным размером 1-3 мм, при таянии газ из них практически не выделялся. Предварительно, перед проведением отмывки, было показано, что извлечение гидрата метана и его выдерживание в течение 4 часов при данных условиях практически не приводит к потере газа образцом, тогда как вся процедура отмывки занимает около 30 минут.

## **2.7. Приготовление суспензии гидрата метана в нефти прямым смешиванием**

Для проведения данного эксперимента было использовано два идентичных автоклава, соединенных между собой (рис. 19). Один из автоклавов был предварительно охлажден до температуры ниже 0°C и загружен навеской мелко растертого льда (5 г.), в другой помещалось 15.8 г нефти ММ. После загрузки ячейки промывали метаном и создавали в

них давление метана около 10 МПа, после чего помещали их в воздушный термостат при 1°С (равновесное значение давления при данной температуре составляет примерно 2.9 МПа). Синтез гидрата метана продолжался в течение 4 дней, при этом каждый день, после падения давления за счет образования гидрата, автоклав охлаждали до точки кипения азота, извлекали, перетирали и вновь загружали в ячейку и создавали аналогичные условия. По истечении 4 дней (после прекращения падения давления) гидрат был вновь перетерт; часть полученного таким образом мелкодисперсного порошка гидрата метана была отобрана в качестве образца сравнения и для определения степени превращения воды в гидрат состава.



**Рис. 19.** Схематическое изображение процесса смешения;

1 – ячейка высокого давления, 2 – нефть ММ, насыщенная метаном, 3 – вентиль, 4 – манометр,  
5 – мелкодисперсный гидрат метана, 6 – суспензия гидрат метана/нефть ММ

Далее давление в ячейке с мелкодисперсным гидратом было сброшено до 3 МПа, а в ячейке с насыщенной метаном нефтью ММ повышено до 10 МПа. После этого автоклавы были соединены друг с другом в соответствии со схемой, представленной на рис. 19.

Дальнейшее смешивание гидрата с нефтью (после перекачки нефти в ячейку с гидратом) осуществлялось путем многократного энергичного встряхивания автоклава.

## **2.8. Определение размеров частиц дисперсных фаз воды и гидрата метана**

### **2.8.1. Оптическая микроскопия**

В работе использовались оптические микроскопы МБС-10 (стереоскопический) и МИН-8 (поляризационный). Размер капель эмульсии определяли фотографированием под микроскопом МИН-8 и измерением размера капель на фотографиях. Построенные распределения капель воды по размерам приведены в приложении 1. В табл. 3. приведены параметры данных распределений и на их основе посчитаны площади поверхности воды во всех используемых эмульсиях.

Использование микроскопа МБС-10 позволило получить фотографии образца льдо-гидратных частиц, отмытых от матрицы нефти. Фотографирование проводилось при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ .

### **2.8.2. Сканирующая электронная микроскопия**

Для определения размеров капель воды в исходной эмульсии и частиц гидрата в конечной суспензии были проведены микроскопические исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ-1000, Hitachi.

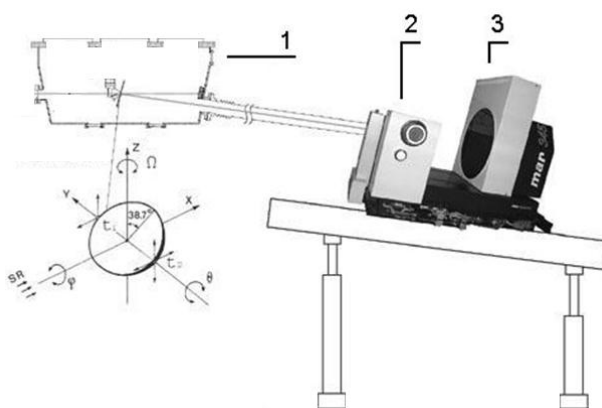
Образцы эмульсий (суспензий) при этом замораживались, дробились и помещались на охлажденный до температуры жидкого азота металлический диск который помещался в рабочую камеру микроскопа. Экспериментально было показано, что за время, необходимое для измерения (порядка 10 мин), температура образца не поднималась выше  $-150^{\circ}\text{C}$ .

На основании полученных данных для нефти ВчМ было построено распределение, из которого определили средние размеры частиц гидрата и капель воды в замороженных суспензии и эмульсии соответственно. Полученные данные по размерам капель эмульсии находятся в хорошем соответствии с аналогичными данными оптической микроскопии.

## **2.9. Исследование газовых гидратов методом порошковой рентгеновской дифрактометрии**

Дифрактометрические исследования были выполнены на 4-й станции СИ ускорителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН [174] и в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН.

Рентгеновский эксперимент на 4-й станции СИ ускорителя ВЭПП-3 (рис. 20) проводится по схеме Дебая-Шеррера с использованием коротковолнового синхротронного излучения ( $\lambda = 0.3685 \text{ \AA}$ ). Регистрация дифракционной картины производилась с использованием запоминающего рентгеновского экрана (Imaging plate) MAR 345 (диаметр экрана 345 мм, размер пикселя 100 мкм). Расстояние между образцом и детектором вычислялось по порошковой дифрактограмме хлорида натрия и составляло около 370 мм. Образец закаленного гидрата помещали в алюминиевую ячейку с двумя прикрытыми пенопластом отверстиями – для входа первичного пучка и для выхода дифрагированного излучения. Ячейку нагревали со скоростью около  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ , начиная с температуры жидкого азота. Дифракционные картины были получены при различных температурах в интервале от  $-150$  до  $0^\circ\text{C}$ . Каждая дифрактограмма накапливалась в течение 4 минут, при этом ей присваивалась температура, средняя для данного интервала.



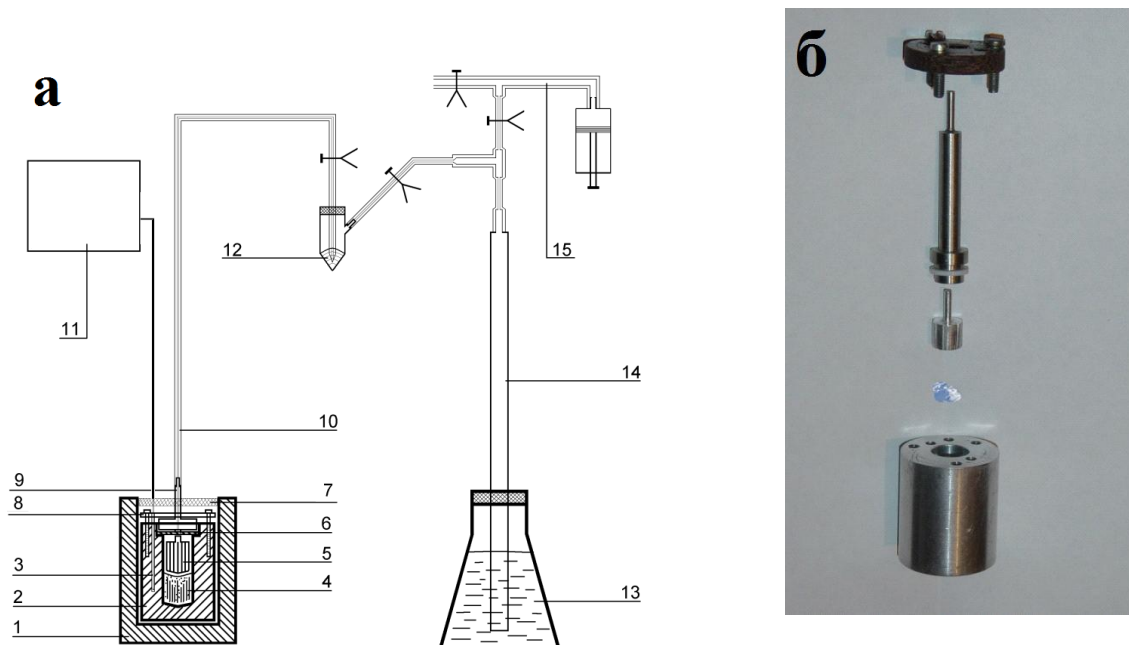
**Рис. 20.** Оборудование станции порошковой дифрактометрии: 1 – монохроматор, 2 – коллиматор, 3 – Image Plate детектор MAR3450

Часть данных была получена в ЦКП ИГиЛ СО РАН с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), оборудованного низкотемпературной приставкой ТТК 450 Anton Paar. Порошковые дифрактограммы записывались в режиме  $2\theta$  сканирования в интервале 5-45 градусов с шагом 0.02 градуса. Образцы помещали в предварительно охлажденный до  $-120^\circ\text{C}$  держатель.

## 2.10. Исследование газовых гидратов методом термоволюмометрии

Принципиальная схема эксперимента приведена на рис. 21 (а). Небольшую порцию суспензии гидрат/нефть, чистого гидрата или нефти, насыщенной газом (0.3 – 0.5 г. мелко растертого, монолитного либо с известным размером частиц) при температуре жидкого азота помещали в специально сконструированную ячейку 2 (рис. 21 (б)), которую устанавливали в латунный держатель 1. Была проведена серия предварительных

экспериментов, для работы был выбран режим естественного нагрева ячейки. Скорость нагрева составляла 1-2°C/мин. При этом время, требуемое для нагрева ячейки от -160 до -30°C, также как и от -30 до 5 °C, составляло 1 час. Температура ячейки измерялась цифровым термометром ТЦ-1200 (хромель-алюмелевая термопара). Герметичность системы и нулевую линию проверяли измерением заполненной льдом

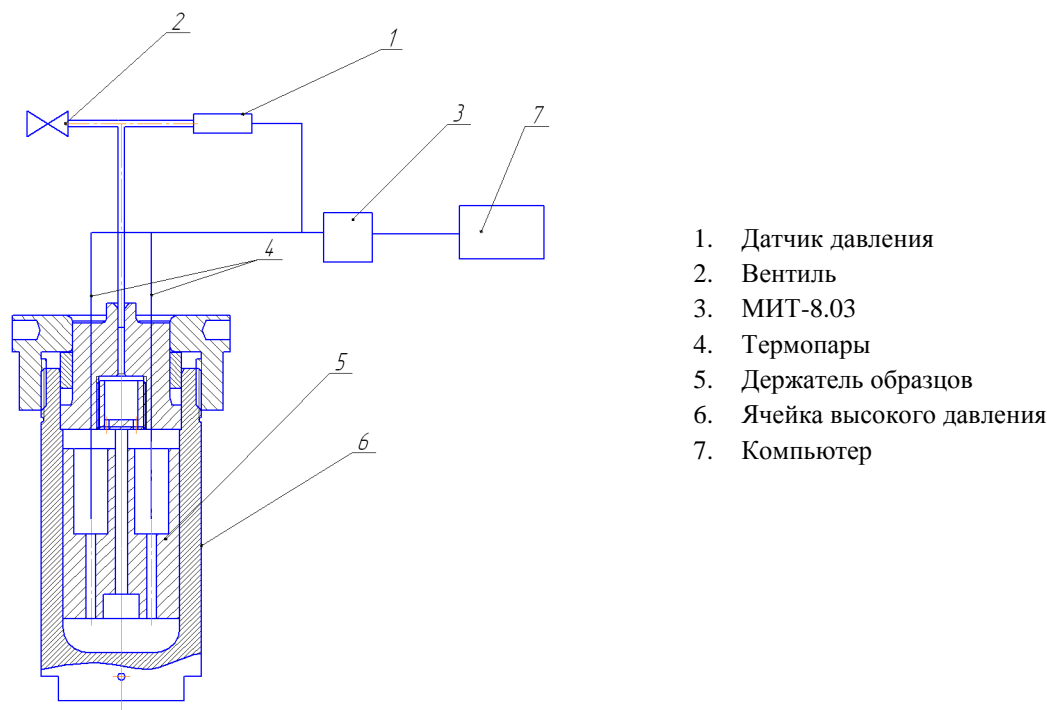


**Рис. 21.** Схема термоволюметрической установки (а): 1 – медный держатель, 2 – ячейка, 3 – хромель-алюмелевая термопара, 4 – образец, 5 – прижимающий конус, 6 – уплотнительное кольцо из фторопласта, 7 – стеклоткань, 8 – крышка ячейки с притягивающими болтами, 9 – газоотводная трубка, 10 – силиконовый капилляр ( $d_{\text{внутр.}} = 1$  мм), 11 – измеритель температуры, 12 – ртуть, 13 – насыщенный раствор NaCl, 14 – калиброванная бюретка на 100 мл, 15 – система откачки газа.  
Ячейка 2 для термоволюметрии (внешний вид) (б)

ячейки. Газоотводную трубку 9 соединяли с системой, позволяющей собрать выделяющийся газ в калиброванной бюретке над насыщенным раствором соли (NaCl) в воде. По данным эксперимента строили зависимость  $V(T)$  и определяли температуру разложения гидрата. Также, для интерпретации хода кривой газовыделения, были проведены «холостые» опыты, где в качестве образца использовали газонасыщенную эмульсию (без гидрата). Содержание гидрата определяли пересчетом объема газа, выделившегося при разложении известной навески суспензии, состав гидрата метана брался  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.11. Изучение процесса нуклеации частиц гидрата метана в водонефтяных эмульсиях

Принципиальная схема установки для исследования индукционных периодов образования гидрата метана из эмульсий вода/нефть изображена на рис. 22.



1. Датчик давления
2. Вентиль
3. МИТ-8.03
4. Термопары
5. Держатель образцов
6. Ячейка высокого давления
7. Компьютер

*Рис. 22.* Принципиальная схема установки

### **2.11.1. Эксперименты по исследованию индукционных периодов образования гидрата метана в режиме постоянного переохлаждения**

В держатель (5) помещали 4 фторопластовых ячейки, в каждую из которых загружался образец эмульсии вода/нефть. Масса каждого образца составляла  $0.9017 \pm 0.0018$  г, в условиях одного эксперимента разница между массами образцов не превышала 0.001 г. Толщина слоя эмульсии в каждой ячейке составляла 10 мм. Держатель образцов с ячейками крепился к обтюратору и помещался в аппарат высокого давления (6). В каждый образец при этом вводилась хромель-алюмелевая термопара (4). Через вентиль (2) в аппарат напускали газ (метан) до достижения давления около 15 МПа; величину давления определяли по датчику (1), калиброванному относительно высокоточного манометра Бурдона. Затем проводили насыщение образцов метаном при комнатной температуре в течение порядка 15 часов (от 1 до 3 часов в случае эмульсий воды в декане, толуоле, нефти ЮТМ и растворах АСПО), после чего погружали аппарат (6) в термостат при  $-5^{\circ}\text{C}$  (равновесное давление образования гидрата метана при данной температуре составляет 2.24 МПа). При достижении этой температуры давление в системе составляло 12-12.4 МПа. Температура и давление регистрировались прибором МИТ-8.03 (3) в цифровом формате как функции времени. Ошибки измерения температуры и давления составляла  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  и  $\pm 0.25\%$  от измеряемой величины, соответственно. Длительность эксперимента составляла 7 часов. Образование гидрата отслеживали по тепловому эффекту, фиксируемому термопарой. Во всех случаях форма и величина тепловых

эффектов образования гидрата метана для одной эмульсии были близки. В некоторых случаях наблюдались более сильные тепловые эффекты, которые соответствовали образованию льда.

### **2.11.2. Изучение переохлаждения системы до момента появления первого центра кристаллизации**

Методика эксперимента повторяет описанную выше (раздел 2.11.1.) до момента насыщения нефти газом. Далее ячейка погружается в термостат и подвергается циклу охлаждения–нагрева ( $+20^{\circ}\text{C} \rightarrow -15^{\circ}\text{C} \rightarrow +20^{\circ}\text{C}$ ) с заданной скоростью  $0.14^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Температура и давление также регистрировались и записывались на компьютер как функция времени. Длительность эксперимента определялась скоростью охлаждения/нагрева и составляла 9 часов.

### **2.12. Тепловизионное изучение кристаллизации льда в водонефтяных эмульсиях**

Термоизображения эмульсий вода/нефть в процессе кристаллизации льда были получены С.Я. Мисюрой при атмосферном давлении с помощью тепловизора NEC-San при шестикратном увеличении. Образцы эмульсий помещались в латунную ячейку (диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм) и охлаждались от  $-5$  до  $-15^{\circ}\text{C}$  со скоростью порядка  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Распределение температур на поверхности образцов записывались через каждые 5 сек. Надежность измерений температуры межфазной поверхности жидкость–воздух достигалась путем подбора коэффициента излучения инфракрасной камеры (с точностью до  $0.01^{\circ}\text{C}$ ). Отличие наблюдаемых температур от истинных значений при плавлении льда не превышало  $0.1-0.2^{\circ}\text{C}$ .

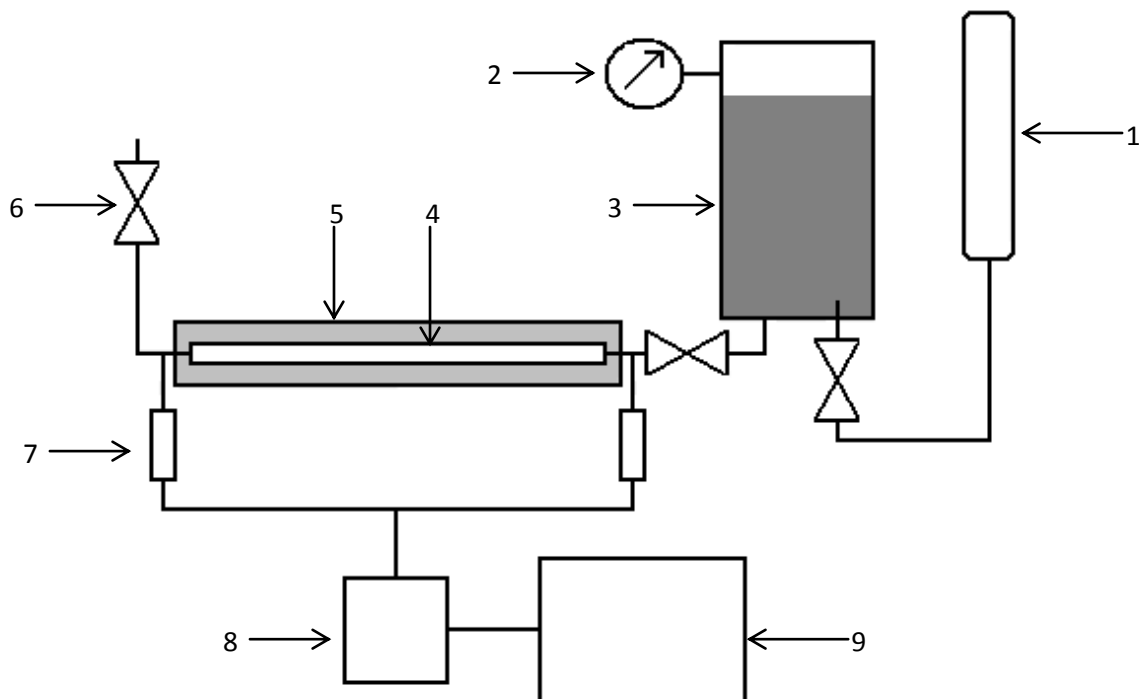
### **2.13. Получение гидратной «пробки» в реакторе проточного типа**

Отработка методики получения гидратной пробки из воды и углекислого газа проводилась на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 23. Воду в объеме 400 мл заливали в автоклав 3, после чего систему герметизировали, удаляли остатки воздуха и закачивали в систему  $\text{CO}_2$  из баллона 1 до максимально возможного давления при комнатной температуре в экспериментальном помещении (около 5.5 МПа). Гидратная пробка образовывалась в реакционной зоне 4 при медленном пропускании через нее насыщенного раствора углекислоты в воде в течение дня. Условия синтеза были определены экспериментально:  $-5^{\circ}\text{C}$  при давлении около 5.5 МПа (равновесное значение давления  $\text{CO}_2$  при данной температуре равно 0.95 МПа). На закупоривание реакционной



зоны указывало падение давления на выходе из реактора через вентиль 6, которое регистрировалось электронным датчиком давления 7. Так как в рассматриваемой системе в условиях эксперимента мог образоваться не только гидрат двуокиси углерода, но и лёд, после блокирования реактора его прогревали до 1°C, в случае образования гидрата пробка при этом не исчезала.

Для изучения режима блокирования трубы (реакционной зоны) гидратом, полученным из водонефтяной эмульсии, была выбрана нефть РМ (табл. 3.). В ходе эксперимента температура охлаждаемой зоны была повышена с -5 до -1.5°C, так это снижало возможность замерзания льда в данной системе. После закупоривания трубы суспензией гидрат CO<sub>2</sub>/нефть РМ, реакционный участок охлаждали до -25°C, сбрасывали давление, извлекали полученную пробку и помещали её в жидкий азот. Температура разложения гидрата двуокиси углерода при атмосферном давлении составляет -57.5°C, но образец практически не разлагался за счет проявления эффекта самоконсервации.



**Рис. 23.** Принципиальная схема установки: 1 – баллон CO<sub>2</sub>, 2 – манометр, 3 – ячейка высокого давления, заполненная эмульсией вода/нефть, 4 – реакционная зона, 5 – охлаждаемая зона, 6 – вентиль, 7 – датчик давления, 8 – МИТ-8.03, 9 – компьютер

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Равновесные условия образования гидратов из водонефтяных эмульсий

Методом скачка давления мы исследовали равновесные моновариантные кривые вода–газовый гидрат–газ для газовых гидратов, образующихся в системах углеводородный газ (метан, этан, пропан, смеси углеводородов 1 и 2)–эмульсия воды в нефти. Типичный вид экспериментальной кривой и её описание приведены на рис. 17 (раздел 2.3.). Для контроля точности получаемых результатов были проведены эксперименты по определению равновесных условий образования гидратов для систем объёмной фаза воды–газ. Полученные данные приведены на рис. 24-27. Наши экспериментальные данные по равновесным кривым для суспензий гидратов метана и смесей газов в нефтях рассмотрены в работе [175].

Чтобы рассчитать аппроксимационные уравнения для равновесных кривых богатая водой жидкость–гидрат–газ для гидратов метана, этана и пропана из работы [93] было

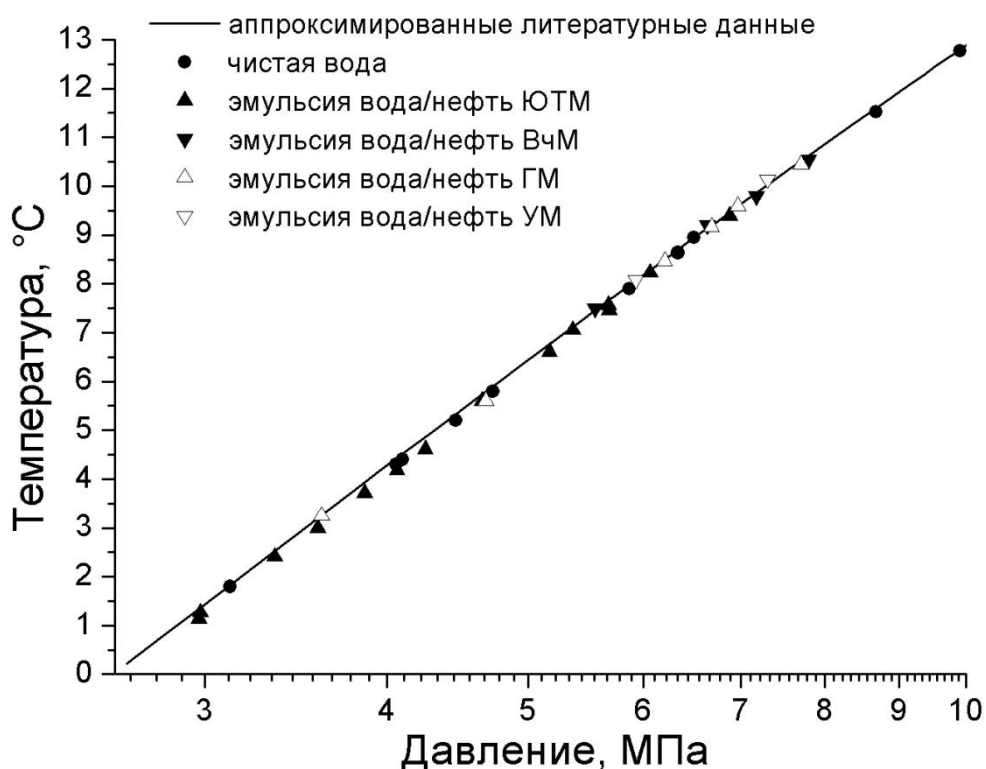


Рис. 24. Равновесные условия образования гидрата метана КС- I; шкала давлений приведена в логарифмическом масштабе

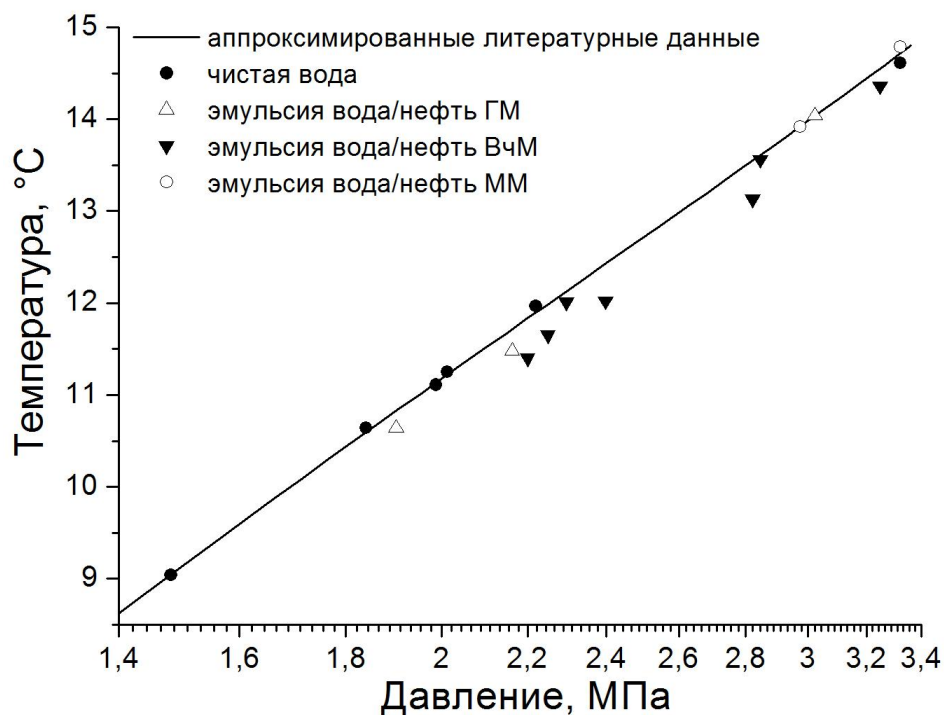


Рис. 25. Равновесные условия образования гидрата этана КС- I; шкала давлений приведена в логарифмическом масштабе

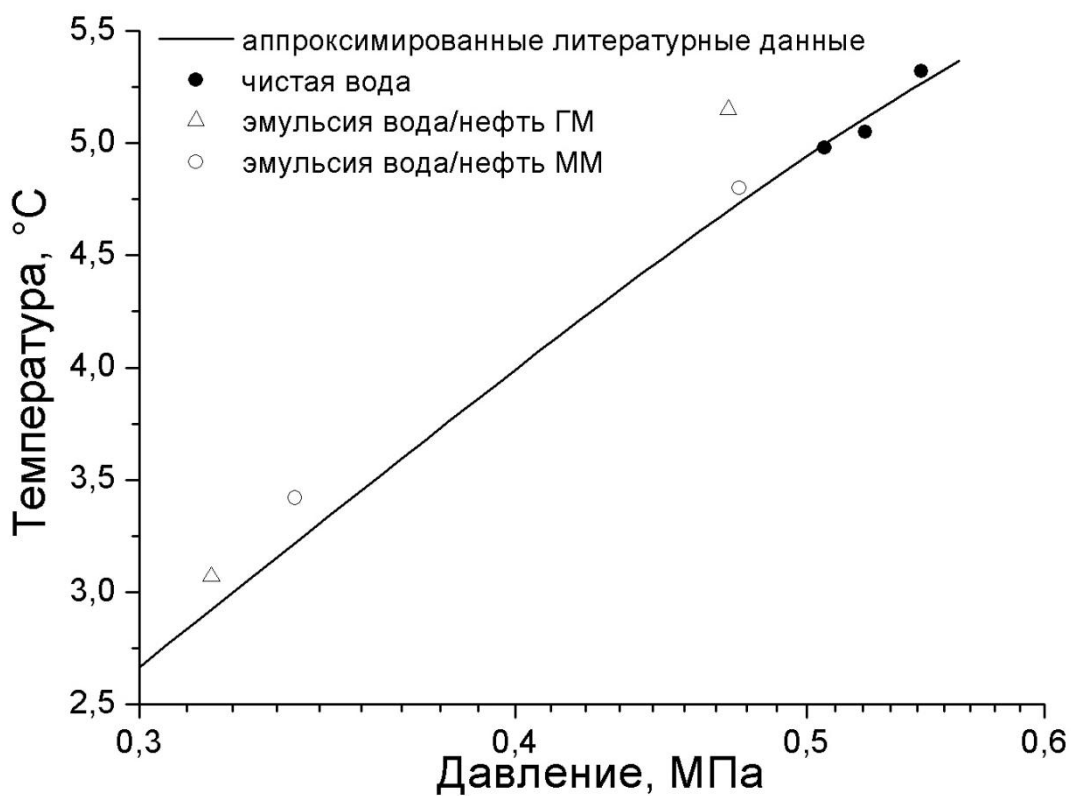
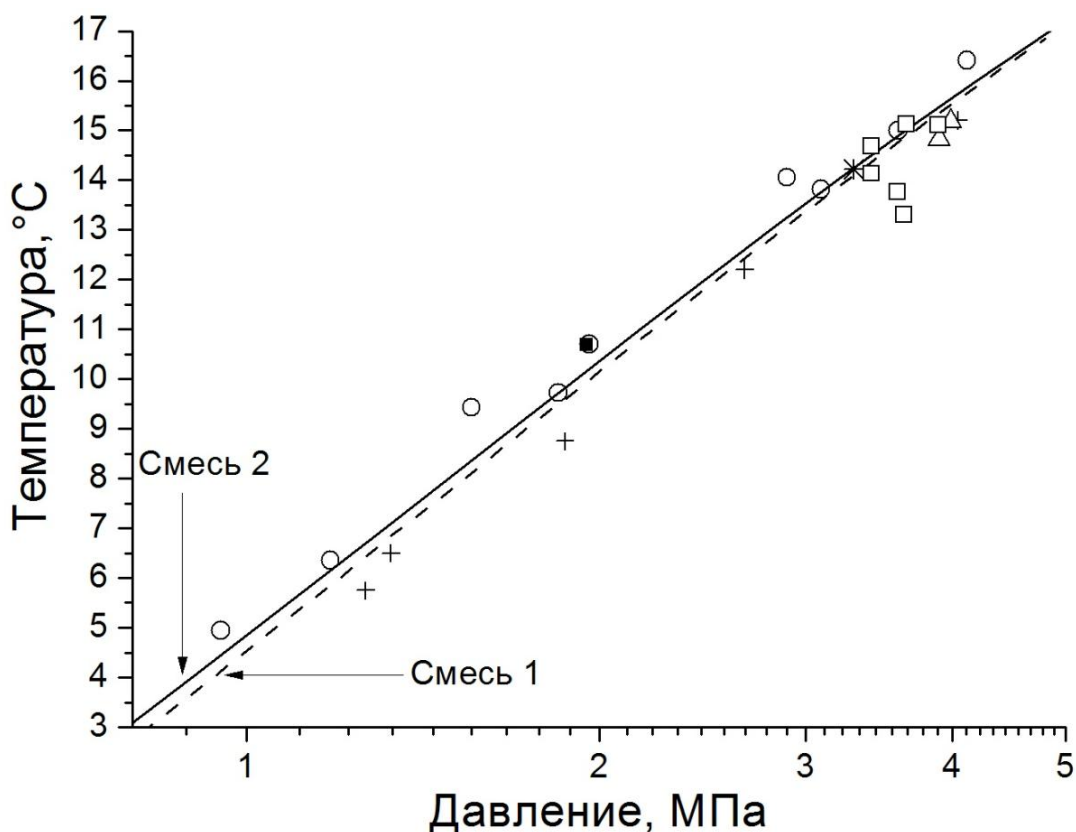


Рис. 26. Равновесные условия образования гидрата пропана КС- II; шкала давлений приведена в логарифмическом масштабе



**Рис. 27.** Сравнение расчетных данных по гидратам КС-II, образованным смесями углеводородных газов, с нашими экспериментальными значениями; + – чистая вода– смесь 1; \* – чистая вода–смесь 2; ○ – эмульсия воды в нефти ЮТМ–смесь 1; □ – эмульсия воды в нефти ЮТМ–смесь 2; Δ – эмульсия воды в нефти ВЧМ–смесь 2; ■ – эмульсия воды в нефти ММ–смесь 2.  
*Составы смесей даны в «Экспериментальной части»;*  
*шкала давлений приведена в логарифмическом масштабе*

взято 10 независимых наборов данных для гидрата метана в интервале давлений от 2.5 до 18 МПа (всего 85 точек), 7 независимых наборов данных для гидрата этана в интервале давлений от 0.5 до 3.36 МПа (всего 50 точек) и 9 независимых наборов данных для гидрата пропана в интервале давлений от 0.2 до 0.56 МПа (всего 60 точек). В результате аппроксимации данных были получены следующие уравнения:

$$\text{для метана } T(^{\circ}\text{C}) = -9.2527 + 0.0009 \cdot P(\text{МПа}) - 0.0043 \cdot (P(\text{МПа}))^2 + 9.830 \cdot \ln(P(\text{МПа}));$$

$$\text{для этана } T(^{\circ}\text{C}) = 8.3963 - 2.6283 \cdot P(\text{МПа}) + 0.2760 \cdot (P(\text{МПа}))^2 + 9.9993 \cdot \ln(P(\text{МПа}));$$

$$\text{для пропана } T(^{\circ}\text{C}) = 1.6270 + 15.4778 \cdot P(\text{МПа}) - 11.8626 \cdot (P(\text{МПа}))^2 + 2.1068 \cdot \ln(P(\text{МПа})).$$

Средние отклонения рассчитанных и наблюдавшихся температур  $\Delta T = T_{\text{наблюдаемое}} - T_{\text{расчетное}}$  по всем точкам оказались равными  $-2.4 \cdot 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ ,  $5.1 \cdot 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ ,  $2.4 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{C}$  соответственно, т.е. аппроксимационные кривые являются несмещенными. Наши экспериментальные точки для равновесной кривой гидрата метана в нефтяных суспензиях в сравнении с рассмотренной выше аппроксимационной кривой приведены на рис. 24. Для каждого типа дисперсионной среды было рассчитано среднее отклонение зафиксированных нами равновесных температур гидрата метана от приведенной аппроксимационной кривой

(далее  $\Delta T$ ) и среднеквадратичная ошибка единичного измерения для этой величины. Получены следующие результаты: (1) нефть ЮТМ,  $\Delta T = -0.20(0.07)^\circ\text{C}$ , 14 точек; (2) нефть ГМ,  $\Delta T = -0.11(0.07)^\circ\text{C}$ , 6 точек; (3) нефть ВчМ,  $\Delta T = -0.06(0.09)^\circ\text{C}$ , 4 точки; (4) нефть УМ,  $\Delta T = -0.01(0.06)^\circ\text{C}$ , 2 точки. Для чистой воды  $\Delta T = -0.14(0.03)^\circ\text{C}$  по 10 экспериментальным точкам. Для всех полученных результатов (36 точек)  $\Delta T = -0.14(0.09)^\circ\text{C}$ . Таким образом, полученные нами данные демонстрируют слабую тенденцию к систематическому сдвигу относительно литературных данных, однако различие статистически незначимо и не превышает ошибки эксперимента. Можно считать, что в пределах точности проведенных измерений нефтяная матрица не влияет на равновесные условия гидрата метана. Нефть здесь является индифферентным компонентом.

Кривые разложения гидратов этана и пропана приведены на рис. 25 и 26 соответственно. В обеих системах для чистой воды наблюдается практически полное совпадение экспериментальных и литературных данных. В случае дисперсной фазы воды наблюдаемые отклонения равновесных условий образования гидрата этана, также как и метана, относительно малы и близки к ошибке эксперимента ((1) нефть ГМ,  $\Delta T = -0.14(0.13)^\circ\text{C}$ , 3 точки; (2) нефть ВчМ,  $\Delta T = -0.28(0.16)^\circ\text{C}$ , 7 точек; (3) нефть ММ,  $\Delta T = 0.04(0.05)^\circ\text{C}$ , 2 точки; чистая вода,  $\Delta T = 0.003(0.064)^\circ\text{C}$ , 6 точек). Для всех полученных результатов (18 точек)  $\Delta T = -0.13(0.18)^\circ\text{C}$  (рис. 25). Температуры же разложения гидрата пропана КС-II в нефтях при заданных давлениях превышали значения, полученные для чистой воды ((1) нефть ГМ,  $\Delta T = 0.30(0.21)^\circ\text{C}$ , 2 точки; (2) нефть ММ,  $\Delta T = 0.13(0.10)^\circ\text{C}$ , 2 точки; чистая вода,  $\Delta T = -0.01(0.06)^\circ\text{C}$ , 3 точки). Для всех полученных результатов (7 точек)  $\Delta T = 0.12(0.17)^\circ\text{C}$  (рис. 26). Этого не наблюдалось для более легких углеводородов. Аналогичная ситуация была и в случае образования гидрата из метан-этан-пропановой смеси (рис. 27) [175]. Экспериментальные результаты здесь сравнивали с расчетными данными по равновесной кривой для гидратов, полученных из газовых смесей. Расчет производили при помощи программы HYDOFF (1998 г, Colorado school of mines, Golden, USA) в интервале давлений от 0.5 до 4.8 МПа. Согласно [63], ошибка расчета температур разложения для трехкомпонентных газовых смесей, а также в присутствии сырой нефти и газового конденсата близка к  $1^\circ\text{C}$ , точность по давлению при этом лежит в интервале 10%. В наших экспериментах отклонение расчетных значений от экспериментальных не превышало  $0.7^\circ\text{C}$ , причем полученная температура была как равна расчетной, так и выше либо ниже её. Для каждого типа дисперсионной среды также было рассчитано среднее отклонение (среднеквадратичная ошибка единичного измерения для этой величины) зафиксированных нами температур

разложения гидрата от расчетной аппроксимационной кривой. Получены следующие результаты: (1) нефть ЮТМ–смесь 1,  $\Delta T = -0.65(0.38)^\circ\text{C}$ , 9 точек; (2) чистая вода–смесь 1,  $\Delta T = 0.48(0.28)^\circ\text{C}$  по 5 экспериментальным точкам; (3) нефть ЮТМ–смесь 2,  $\Delta T = 0.56(0.72)^\circ\text{C}$ , 6 точек; (4) нефть ВчМ–смесь 2,  $\Delta T = 0.56(0.12)^\circ\text{C}$ , 2 точки; для чистой воды и нефти ММ со смесью 2 было получено только по 1 точке, отклонения составили  $0.02$  и  $-0.47^\circ\text{C}$  соответственно. Итак, для гидратов, образованных газовой смесью 1 из эмульсий воды в нефти ЮТМ, большинство экспериментальных точек при невысоких давлениях ложатся с малым разбросом выше и расчетной кривой, и экспериментальных точек для чистой воды. Точки, полученные в двух экспериментах с эмульсией воды в нефти ВчМ при давлениях 3-4 МПа, легли близко к расчетной кривой. Таким образом, полученные нами результаты указывают на увеличение разброса экспериментальных результатов и возможное смещение равновесной кривой (относительно полученной или рассчитанной для чистой воды), для газовых гидратов, образованных более тяжелыми углеводородами и газовыми смесями. Отметим, что при гидратообразовании в нефтяных эмульсиях в нашем случае направление смещения было как таким же, как в работах [54-56] (при данном давлении гидрат разлагается при более низкой температуре; нефть ЮТМ–смесь 2), так и противоположным (все остальные данные для систем газовая смесь (пропан)–эмульсия вода/нефть). В приведенных работах понижение равновесных температур разложения гидратов объяснялось различной растворимостью компонентов газовых смесей в нефти. При этом, в замкнутой системе, растворение газа в нефти приводит к изменению состава газовой фазы относительно исходного и, соответственно, к образованию гидрата с другим составом и другими равновесными  $P$ - $T$  условиями. В нашем же случае наблюдается и повышение регистрируемой температуры разложения гидрата, причем смещение регистрируемой температуры от равновесной не зависит от скорости нагрева образца, использовавшейся в экспериментах. Превышение регистрируемой температуры над рассчитанной и определенной для чистой воды может объясняться замедленной диффузией тяжелых компонентов газовой смеси через нефть. При этом создается локальный и медленно исчезающий избыток (по сравнению с равновесным) содержания тяжелых компонентов газовой смеси вблизи поверхности гидратных частиц. В такой ситуации разложение гидрата контролируется выходом тяжелых компонентов смесей из нефтяной фазы, что может происходить неопределенно медленно.

### **Заключение по разделу 3.1**

Предполагается, что наблюдаемые превышения регистрируемых в эксперименте температур разложения гидратов над равновесными имеют кинетическую природу. Например, это может быть связано с сорбцией компонентов нефти на поверхности гидратных частиц (асфальтенов, парафиновых фракций) и замедлением диффузии тяжёлого компонента газа (пропан) при разложении гидрата или образованием метастабильных перенасыщенных растворов гидратообразователя в нефти, что и приводит к метастабильному существованию гидрата при температурах выше равновесной кривой. Данное явление чувствительно к особенностям проведения каждого конкретного эксперимента, отчего плохо воспроизводимо. Более детальное выяснение этого вопроса требует использования новых экспериментальных подходов, мы планируем изучить этот вопрос в дальнейшем. Поскольку нет никаких оснований предполагать различное влияние нефтяной матрицы на гидраты различных углеводородов, мы делаем вывод, что в гидратных суспензиях влияние нефти на равновесные температуры гидратообразования отсутствует либо относительно мало. В дальнейшем изложении этот фактор мы не учитываем.

### **3.2. Нуклеация частиц гидрата метана в водонефтяных эмульсиях**

В ходе исследования равновесных условий гидратообразования методом скачка давления (см. предыдущий раздел) было установлено, что при загрузке в ячейку малого количества образца эмульсии вода/нефть ГМ (2 капли, около 0.1 мл) за одно и то же время образование гидрата происходило только в 3-х из 8 опытов. В случае же, если брали 1 мл эмульсии, образование гидрата происходило в каждом эксперименте. Таким образом, наблюдалась выраженная зависимость вероятности появления в образце гидрата от объема образца. Это пробудило наш интерес к изучению процессов нуклеации гидрата метана в эмульсиях воды в нефтях с использованием подходов, применявшихся при изучении нуклеации кристаллов в растворах и расплавах. Для изучения нуклеации гидратов и влияния нефтяных матриц на этот процесс мы использовали метод термического анализа под давлением в изо- и политермическом режимах [176-178].

#### **3.2.1. Типы кривых ДСК и механизм нуклеации частиц гидрата метана в водонефтяных эмульсиях**

На начальном этапе работы часть экспериментов по изучению переохлаждений, требуемых для кристаллизации частиц гидрата метана и льда в системах метан–эмульсия

вода/нефть, была проведена на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления DSC 204 HP Phoenix (Netzsch, Германия) совместно с ИПНГ СО РАН, г. Якутск. Как оказалось, полученные кривые ДСК можно было разделить на 4 типа [177]:

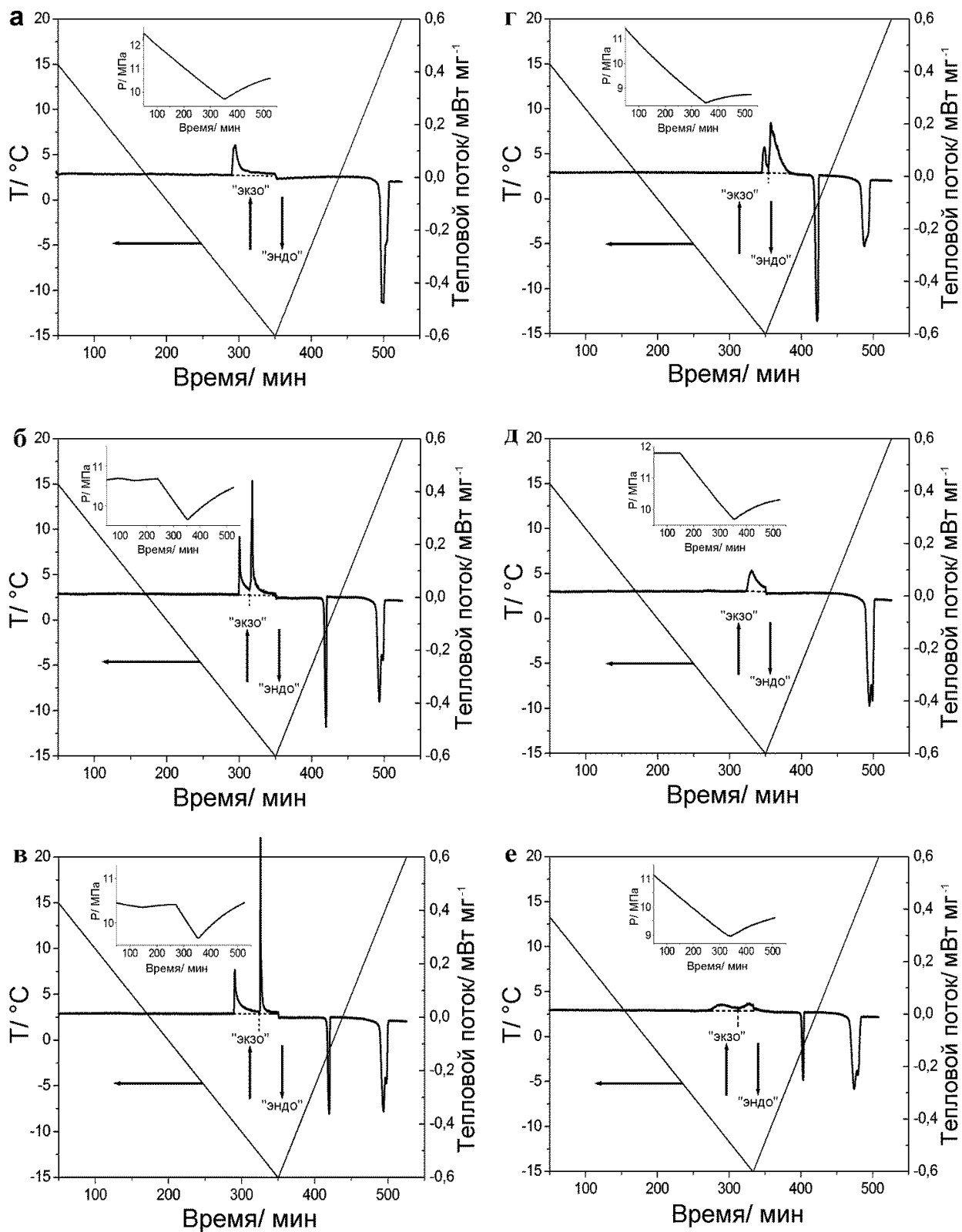
**Тип (I).** Рис. 28 (а,д), 29 (д). Имеется только один асимметричный экзотермический эффект. Процесс начинается с быстрого роста теплового потока, далее он проходит через максимум и начинает относительно медленно спадать. При этом, даже если линия теплового потока выходит на горизонталь, она располагается несколько выше базовой линии до начала эффекта. Отметим, что в этом случае на стадии нагрева всегда регистрируется единственный эндотермический эффект разложения гидрата метана. Степень превращения воды в гидрат в этих экспериментах может достигать практически 100%. Расчетная теплота разложения гидрата метана, образовавшегося из 0.5 г воды (масса воды в эксперименте), составляет 218.4 Дж [93], что в пределах ошибки соответствует значениям, полученным в экспериментах с нефтями ММ (а) и ВМ (д) (табл. 4).

**Тип (II).** Рис. 28(б,в,г,е), 29(е). Здесь имеется два асимметричных экзотермических эффекта, схожих по форме с эффектами (I). В одном случае асимметрия пиков почти не выражена (рис. 28 (е)). Величина второго экзотермического эффекта (соответствующего более низкой температуре), как правило, больше, чем у первого. На стадии нагрева всегда регистрируется оба эндотермических эффекта.

**Тип (III).** Рис. 29 (в,г). Вначале наблюдается сходный с рассмотренными выше ассиметричный тепловой эффект. Далее наблюдается большое число отдельных мелких эффектов, проявляющихся и на стадии охлаждения и на стадии нагрева. На стадии нагрева здесь всегда регистрируется оба эндотермических эффекта.

**Тип (IV).** Рис. 29 (а,б). Наблюдается большое число отдельных мелких экзотермических эффектов, проявляющихся и на стадии охлаждения и на стадии нагрева. При дальнейшем нагреве здесь всегда регистрируется оба эндотермических эффекта.





**Рис. 28.** Кривые ДСК для системы метан-эмульсия вода/нефть ММ (а-в) и метан-эмульсия вода/нефть ВМ (г-е)

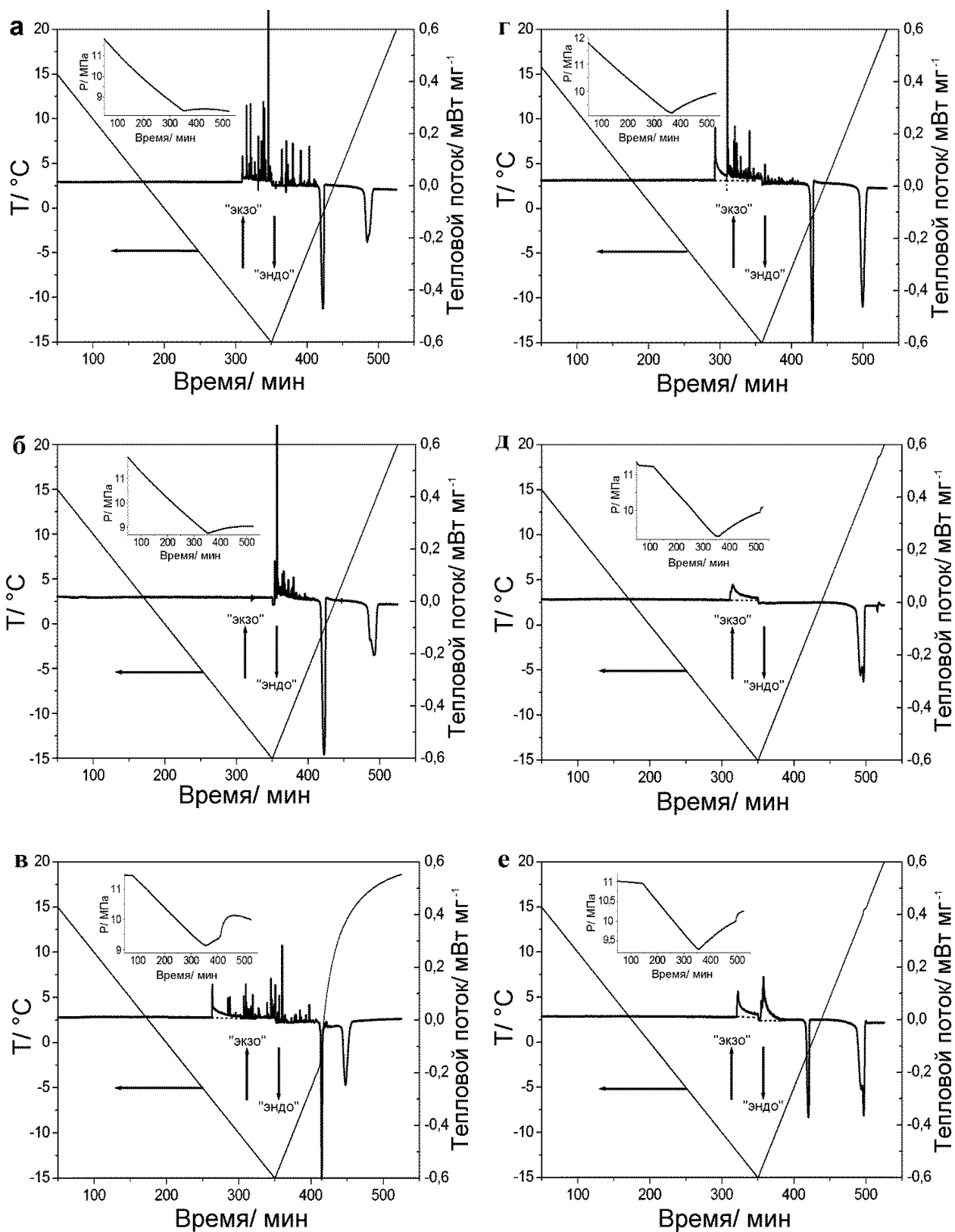


Рис. 29. Кривые ДСК для системы метан-эмульсия вода/нефть ВЕМ (а-в) и метан-эмульсия вода/нефть СМ (г-е)

Следует отметить, что положение фиксируемых на стадии нагрева эндотермических эффектов всегда в пределах ошибки соответствовало ожидаемым для разложения гидрата метана и льда при данном давлении [93]. Таким образом, на стадии нагрева во всех

экспериментах наблюдалось либо плавление льда с последующим разложением гидрата метана, либо только разложение гидрата метана. Представляется очевидным, что образование гидрата метана могло происходить не только на стадии охлаждения (см. ниже), но и при плавлении льда на стадии нагрева. Поскольку мы не имеем возможности определить количество образовавшегося на этой стадии гидрата, далее этот вопрос обсуждаться не будет.

Отметим, что тип регистрируемой кривой определяется сортом взятой для приготовления эмульсии нефти. Для нефтей ВМ и ММ наблюдались кривые типов (I) и (II), для нефти СМ – (I), (II) и (III), для нефти ВЕМ – (III) и (IV). Кривые ДСК типов (I) и (II) для систем газ–эмульсия воды в нефти представлены в литературе в работах [144] и [133] соответственно, причем кривые типа (I) были получены в изотермических условиях. Насколько нам известно, кривые типа (III) и (IV) для подобных систем не описаны. Подобные кривые были получены, например, при синтезе гидрата из воды, сорбированной в порах силикагеля [179].

Очевидно, что на кривых ДСК типа (I) наблюдаемый экзотермический пик соответствует образованию гидрата метана. На кривых типа (II) первый экзотермический пик по форме, величине теплового эффекта и величине переохлаждения имеет сходство с эффектом, наблюдающимся на кривых типа (I). Мы также относим его к образованию гидрата метана. Второй (низкотемпературный) эффект в этом случае можно отнести к замерзанию оставшейся в образце воды. В пользу этого предположения говорит и наблюдающаяся во многих случаях близость абсолютных величин второго экзотермического эффекта и соответствующего плавлению льда эндотермического эффекта (табл. 4). Такое отнесение тепловых эффектов соответствует сделанному в [133, 144]. На кривых типа (III) первый экзотермический эффект следует, по всей вероятности, также отнести к образованию гидрата метана. Многочисленные мелкие экзотермические эффекты на кривых типов (III) и (IV) могут соответствовать как образованию льда, так и образованию гидрата метана. Относительно малые величины тепловых эффектов плавления гидрата, наблюдаемые на кривых ДСК типа (IV) (табл. 4) указывают, что преимущественно здесь образуется лед, а гидрат в этих экспериментах мог преимущественно образоваться на стадии плавления льда.

Известно, что метод ДСК может быть использован для исследования эмульсий, в том числе и эмульсий воды в нефти [141, 142]. В частности, форма экзотермического пика позволяет судить о дисперсности замерзающей фазы. Сильно асимметричный экзотермический пик с резким началом и растянутым завершением характерен для замерзания непрерывной фазы. Набор из большого числа мелких экзотермических пиков

## Параметры кривых ДСК

Месторождение нефти/эксперимент	1-й пик/образование гидрата	2-й пик/замерзание льда	3-й пик/плавление льда	4-й пик/разложение гидрата
ММ/а	$T = -9.3^{\circ}\text{C}$ , $P = 10.22 \text{ МПа}$ $\Delta T = 22.4^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 54.8 \text{ Дж/г}$	-	-	$T = 13.9^{\circ}\text{C}$ $P = 10.46 \text{ МПа}$ $\Delta H = -217.1 \text{ Дж/г}$
ММ/б	$T = -10.0^{\circ}\text{C}$ , $P = 10.13 \text{ МПа}$ $\Delta T = 23.0^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 44.6 \text{ Дж/г}$	$T = -11.8^{\circ}\text{C}$ $P = 9.96 \text{ МПа}$ $\Delta T = 11^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 78.0 \text{ Дж/г}$	$T = -1.7^{\circ}\text{C}$ $P = 10.02 \text{ МПа}$ $\Delta H = -75.0 \text{ Дж/г}$	$T = 12.7^{\circ}\text{C}$ $P = 10.32 \text{ МПа}$ $\Delta H = -168.7 \text{ Дж/г}$
ММ/в	$T = -9.1^{\circ}\text{C}$ $P = 10.22 \text{ МПа}$ $\Delta T = 22.2^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 55.2 \text{ Дж/г}$	$T = -12.6^{\circ}\text{C}$ $P = 9.89 \text{ МПа}$ $\Delta T = 11.8^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 62.6 \text{ Дж/г}$	$T = -1.7^{\circ}\text{C}$ $P = 10.02 \text{ МПа}$ $\Delta H = -60.7 \text{ Дж/г}$	$T = 12.7^{\circ}\text{C}$ $P = 10.33 \text{ МПа}$ $\Delta H = -143.0 \text{ Дж/г}$
ВМ/г	$T = -14.5^{\circ}\text{C}$ , $P = 8.47 \text{ МПа}$ $\Delta T = 25.9^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 29.9 \text{ Дж/г}$	$T = -13.5^{\circ}\text{C}$ $P = 8.41 \text{ МПа}$ $\Delta T = 12.7^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 121.4 \text{ Дж/г}$	$T = -1.5^{\circ}\text{C}$ $P = 8.60 \text{ МПа}$ $\Delta H = -144.8 \text{ Дж/г}$	$T = 11.4^{\circ}\text{C}$ $P = 8.71 \text{ МПа}$ $\Delta H = -148.2 \text{ Дж/г}$
ВМ/д	$T = -13.1^{\circ}\text{C}$ $P = 9.92 \text{ МПа}$ $\Delta T = 25.9^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 72.5 \text{ Дж/г}$	-	-	$T = 12.7^{\circ}\text{C}$ $P = 10.23 \text{ МПа}$ $\Delta H = -215.5 \text{ Дж/г}$
ВМ/е	$T = -10.5^{\circ}\text{C}$ $P = 9.39 \text{ МПа}$ $\Delta T = 22.7^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 45.1 \text{ Дж/г}$	$T = -14.5^{\circ}\text{C}$ $P = 9.08 \text{ МПа}$ $\Delta T = 13.7^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 37.2 \text{ Дж/г}$	$T = -1.6^{\circ}\text{C}$ $P = 9.25 \text{ МПа}$ $\Delta H = -36.2 \text{ Дж/г}$	$T = 11.8^{\circ}\text{C}$ $P = 9.49 \text{ МПа}$ $\Delta H = -167.3 \text{ Дж/г}$
ВЕМ/а	1-й пик: $T = -10.9^{\circ}\text{C}$ , $P = 8.71 \text{ МПа}$ , $\Delta T = 22.5^{\circ}\text{C}$ Все пики: $\Sigma\Delta H = 81.8 \text{ Дж/г}$		$T = -1.5^{\circ}\text{C}$ $P = 8.38 \text{ МПа}$ $\Delta H = -113.0 \text{ Дж/г}$	$T = 10.9^{\circ}\text{C}$ $P = 8.38 \text{ МПа}$ $\Delta H = -95.4 \text{ Дж/г}$
ВЕМ/б	1-й пик: $T = -13.7^{\circ}\text{C}$ , $P = 8.75 \text{ МПа}$ , $\Delta T = 25.4^{\circ}\text{C}$ Все пики: $\Sigma\Delta H = 97.8 \text{ Дж/г}$		$T = -1.5^{\circ}\text{C}$ $P = 8.94 \text{ МПа}$ $\Delta H = -164.7 \text{ Дж/г}$	$T = 11.6^{\circ}\text{C}$ $P = 9.04 \text{ МПа}$ $\Delta H = -112.0 \text{ Дж/г}$
ВЕМ/в	$T = -6.4^{\circ}\text{C}$ $P = 9.85 \text{ МПа}$ $\Delta T = 19.2^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 27.7 \text{ Дж/г}$	Все пики (без 1-го): $\Sigma\Delta H = 42.8 \text{ Дж/г}$	$T = -1.9^{\circ}\text{C}$ $P = 9.50 \text{ МПа}$ $\Delta H = -61.9 \text{ Дж/г}$	$T = 12.5^{\circ}\text{C}$ , $P = 10.08 \text{ МПа}$ $\Delta H = -88.1 \text{ Дж/г}$
СМ/г	$T = -8.5^{\circ}\text{C}$ $P = 9.69 \text{ МПа}$ $\Delta T = 21.1^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 41.1 \text{ Дж/г}$	Все пики (без 1-го): $\Sigma\Delta H = 92.4 \text{ Дж/г}$	$T = -1.6^{\circ}\text{C}$ $P = 9.53 \text{ МПа}$ $\Delta H = -119.0 \text{ Дж/г}$	$T = 12.2^{\circ}\text{C}$ $P = 9.81 \text{ МПа}$ $\Delta H = -165.4 \text{ Дж/г}$
СМ/д	$T = -11.5^{\circ}\text{C}$ $P = 9.56 \text{ МПа}$ $\Delta T = 24.1^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 64.0 \text{ Дж/г}$	-	-	$T = 12.3^{\circ}\text{C}$ $P = 9.86 \text{ МПа}$ $\Delta H = -138.9 \text{ Дж/г}$
СМ/е	$T = -12.1^{\circ}\text{C}$ , $P = 9.53 \text{ МПа}$ $\Delta T = 24.6^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 56.2 \text{ Дж/г}$	$T = -13.5^{\circ}\text{C}$ $P = 9.29 \text{ МПа}$ $\Delta T = 12.7^{\circ}\text{C}$ $\Delta H = 56.5 \text{ Дж/г}$	$T = -1.7^{\circ}\text{C}$ $P = 9.65 \text{ МПа}$ $\Delta H = -70.0 \text{ Дж/г}$	$T = 13.1^{\circ}\text{C}$ $P = 9.97 \text{ МПа}$ $\Delta H = -134.3 \text{ Дж/г}$

Примечание.  $T$  и  $P$  – температуры и давления начала тепловых эффектов;  $\Delta T$  – величина переохлаждения на момент появления пика (для первого пика относительно гидрата, для второго – относительно льда);  $\Delta H$  – величины соответствующих тепловых эффектов (отсчитаны до выхода линии на плато либо до начала следующего пика)

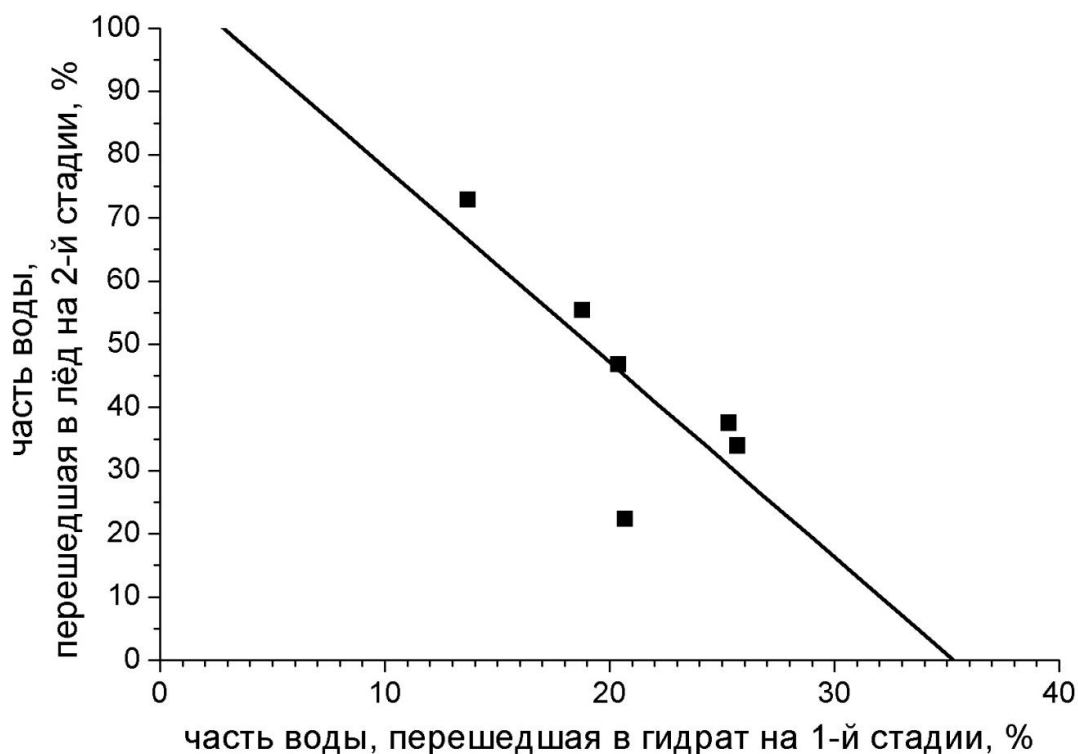
характерен для замерзания крупных капель дисперсной фазы. Близкие по форме к Гауссовым экзотермические пики характерны для замерзания образцов мелкодисперсных эмульсий, в которых замерзание каждой из капель происходит независимо от других. В таких эмульсиях достигается значительное переохлаждение дисперсной фазы. В случае, если дисперсной фазой является вода, то переохлаждение может достигать 30-40°C. Наиболее активные центры гетерогенного зародышеобразования локализируются в отдельных малых каплях, которые замерзают при малых переохлаждениях, не распространяя льдообразование на соседние капли эмульсии, доля замерзшей дисперсной фазы при этом невелика. Остальные капли дисперсной фазы здесь замерзают при температурах, близких к температуре гомогенного зародышеобразования. В случае непрерывной фазы, или наличия крупных капель дисперсной фазы появление единственного зародыша гидратообразования приводит к замерзанию всей жидкости, или ее значительной части. Благодаря этому, достижимые переохлаждения здесь значительно ниже. Проанализируем полученные в данной работе результаты по образованию гидрата метана в эмульсиях с использованием аналогичного подхода. Отметим, что использованные в работе эмульсии в ходе эксперимента не расслаивались, расслаивание наблюдалось только после разложения гидрата или плавления льда.

На кривых типа (I) экзотермические тепловые эффекты асимметричны, форма этих эффектов промежуточная между характерной для замерзания объемной фазы в эмульсиях и замерзанием мелкодисперсной эмульсии [141, 142]. Поскольку реакция гидратообразования протекает на поверхности контакта вода–нефть [6, 8, 59, 100], быстрое образование гидрата требует наличия развитой границы вода–нефть. Таким образом, в нашем случае изменение формы сигнала нельзя объяснить расслоением эмульсии. Высокая скорость гидратообразования в начальный момент времени свидетельствует как раз о наличии большой поверхности контакта вода–нефть, т.е. о сохранности эмульсии. В то же время, образование 70-80% гидрата происходит в промежутке между экзо- и эндотермическими пиками. Это видно из величин соответствующих тепловых эффектов в этих экспериментах (рис. 28 (а,д), 29 (д), табл. 4). На этом участке кривой процесс образования гидрата проявляется как смещение фоновой линии в «экзо-» сторону. Такое поведение можно объяснить на основе двух предположений: (1) рост гидрата на каждой капле эмульсии происходит согласно «оболочечной» модели, детально разработанной в статьях [6, 8, 59, 100, 115] и (2) существует механизм переноса гидратообразования между каплями эмульсии. Нуклеация гидрата происходит на поверхности контакта нефть–вода, далее гидратная корка относительно быстро покрывает поверхность капли. Часть кристаллитов

выталкивается растущей гидратной коркой за пределы капли и протыкает границы между каплями (вторичная нуклеация гидрата). Благодаря этому процесс гидратообразования распространяется на некоторое количество соседних капель эмульсии. Этим процессам соответствует быстрое выделение тепла в начале процесса гидратообразования. Понятно, что вероятность вторичной нуклеации гидратов выше в случае концентрированных эмульсий, где капли дисперсной фазы соприкасаются друг с другом. В разбавленных эмульсиях физический контакт между каплями может отсутствовать, в этом случае каждая капля эмульсии будет вести себя как независимый микрореактор. Отметим, что возможность вторичной нуклеации упоминалось в работах [133, 143]. Величина области гидратообразования и скорость ее распространения лимитируется прочностью границы между каплями эмульсии и особенностями взаимного расположения капель, т.е. являются (до некоторой степени) случайными величинами. Весьма вероятно, что фактором, ограничивающим распространение зоны гидратообразования, может быть и срабатывание растворенного в нефти метана. После окончания быстрой поверхностной стадии, рост гидрата лимитируется диффузией газа через нефть и образовавшуюся гидратную корку, эта стадия соответствует «фоновому» гидратообразованию, не проявляющемуся в изменении теплового потока.

На кривых типа (II) за экзотермическим эффектом образования гидрата следует больший по величине экзотермический эффект замерзания не связанной в гидрат воды (далее первая и вторая стадии, соответственно). Оба пика на кривой в большинстве случаев имеют ассиметричную форму. Величины экзо- и эндотермических эффектов, соответствующих замерзанию и плавлению льда близки (табл. 4), однако во многих случаях некоторое количество льда образуется и после окончания 2-й стадии процесса. Превращение льда в гидрат происходит, вероятнее всего, только при плавлении льда. Сумма долей воды, превратившихся в гидрат и в лед на 1 и 2 стадиях, соответственно ни разу не достигает 100% (табл. 4). Доли превратившейся в гидрат (1 стадия) и в лёд (2 стадия) воды имеют отрицательную корреляцию (рис. 30). Видно, что если на первой стадии гидрат не образовался, то аппроксимирующая экспериментальные точки прямая предсказывает близкую к 100% долю превращения воды в лед на второй стадии. С другой стороны, при ~35% степени превращения воды в гидрат на первой стадии, на второй стадии лед не должен образовываться вовсе. В рамках рассмотренной в предыдущем абзаце «оболочечной» модели образования гидрата это может обозначать, что все капли в образце эмульсии оказались покрыты гидратной коркой. Простейший пересчет показывает, что толщина такой корки должна составлять около 2 мкм, что в 2.5 раза меньше, чем определено для сходных систем в работе [180]. Нуклеация частиц льда в

остающихся каплях воды по всей вероятности не происходит. С нашей точки зрения, полученные экспериментальные данные можно объяснить в рамках следующей модели. После начала образования гидрата на одной из капель эмульсии, гидратообразование распространяется по некоторой области внутри образца как рассмотрено выше. Находящиеся внутри этой области капли воды покрываются гидратной коркой, после чего наблюдается медленная стадия превращения капсулированной таким образом воды в гидрат. Наконец, нуклеация льда на одной из незатронутых гидратообразованием капель воды приводит к частичному либо полному превращению оставшихся капель в лёд, при этом также происходит перескок образования льда между каплями.

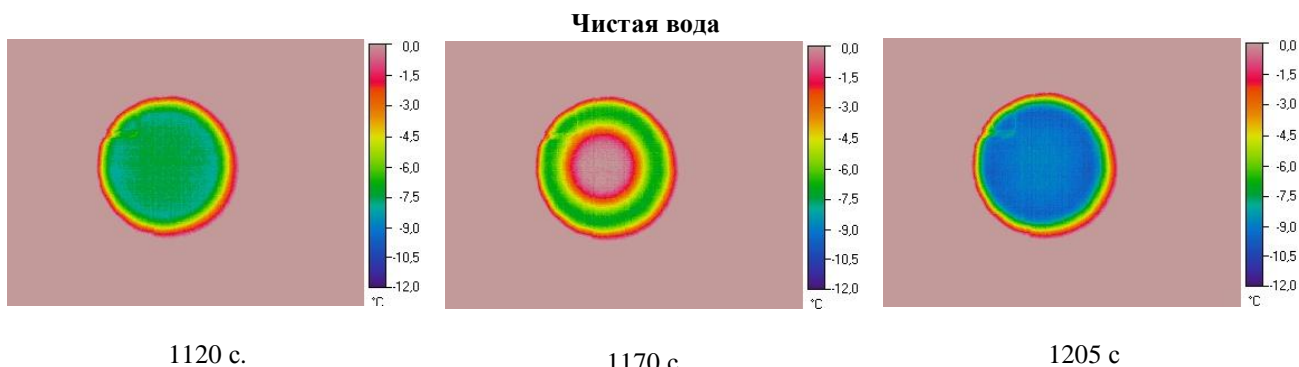


*Рис. 30.* Зависимость количества воды, перешедшего в лёд от количества воды, перешедшего в гидрат

На кривых ДСК типа (IV) имеется большое число мелких экзотермических пиков, диапазон величин соответствующих тепловых эффектов можно оценить как 0.05-10 Дж. Какой именно процесс (образование гидрата или льда) соответствует этим тепловым эффектам установить на основании наших данных невозможно. Если предположить, что происходит только образование льда легко подсчитать, что одному эффекту соответствует быстрое (менее минуты) образование  $1.5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$  г льда. Зная размер капель эмульсии (табл. 3) легко определить, что появление пиков с минимальным размером связано с практически одновременным замерзанием около 100 капель эмульсии. Причиной появления такого рода кривых могут стать особенности внутреннего строения данной эмульсии, например слипание капель эмульсии в «гроздь» различного размера либо

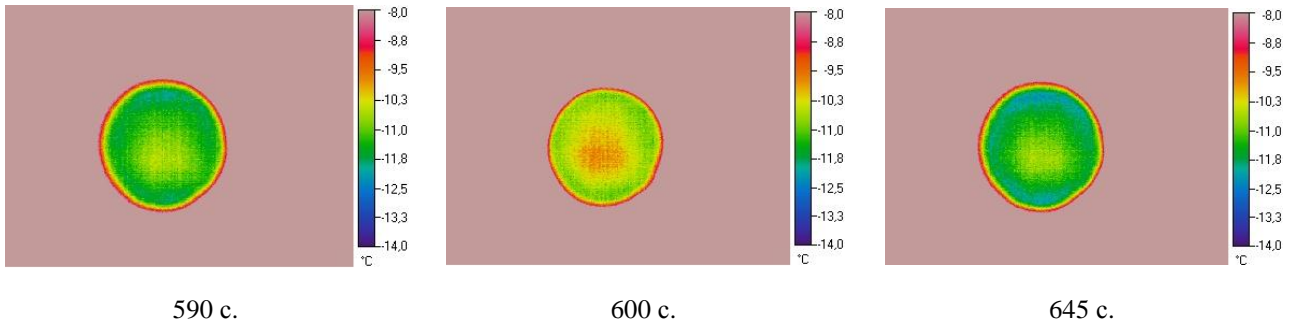
образование вокруг капель эмульсии прочных оболочек из сорбированных компонентов нефти, которые механически препятствуют переносу кристаллитов из одной капли эмульсии в другую и уменьшают размер области, в которой происходит перенос гидрато- или льдообразования между каплями. Кривые типа (III) являются промежуточными между рассмотренными типами (II) и (IV). В этом случае образование одной из фаз проявляется в виде большого асимметричного пика на кривой ДСК, а другой фазы – в виде большого числа мелких пиков. В целом, принципиальные различия между процессами, приводящими к появлению кривых (I)-(IV) типов отсутствуют. Различается только объем образца, вовлекаемый в гидратообразование при появлении на одной из капель эмульсии зародыша гидрата.

Мы проверили нашу гипотезу касательно механизма замораживания льда путем проведения тепловизионных исследований данного процесса в водонефтяных эмульсиях [177]. На рис. 31 представлены некоторые изображения, демонстрирующие замораживание дистиллированной воды и воды эмульгированной в нефтях СМ, ВЕМ и ВчМ (вместо ММ) (все тепловые изображения представлены в приложении 2). В экспериментах с эмульсиями на основе нефтей СМ, ВМ и ВчМ, замораживание воды проявляется в виде резкого повышения температуры почти всей поверхности образца. Распределение температуры по поверхности образца было более или менее симметрично относительно его центра. Заморозание воды в этих эмульсиях приводило к повышению температуры на поверхности образца примерно на  $1^{\circ}\text{C}$ . Значения данного нагрева немного отличались в различных точках образцов. В случае же кристаллизации льда из чистой воды температура поверхности увеличилась от  $-7$  до  $0^{\circ}\text{C}$ . Это показывает, что на данном этапе происходит замораживание сравнительно небольшой доли капель воды в эмульсии. Значительно отличаются результаты экспериментов с эмульсией воды в нефти ВЕМ. В данном случае распределение температур на поверхности образца было асимметричным и можно было выделить несколько «горячих пятен», что хорошо согласуется с кривыми типа (IV) для нефти ВЕМ. Увеличение температуры, наблюдавшееся в данных «горячих пятнах», составляло около  $0.5^{\circ}\text{C}$ .

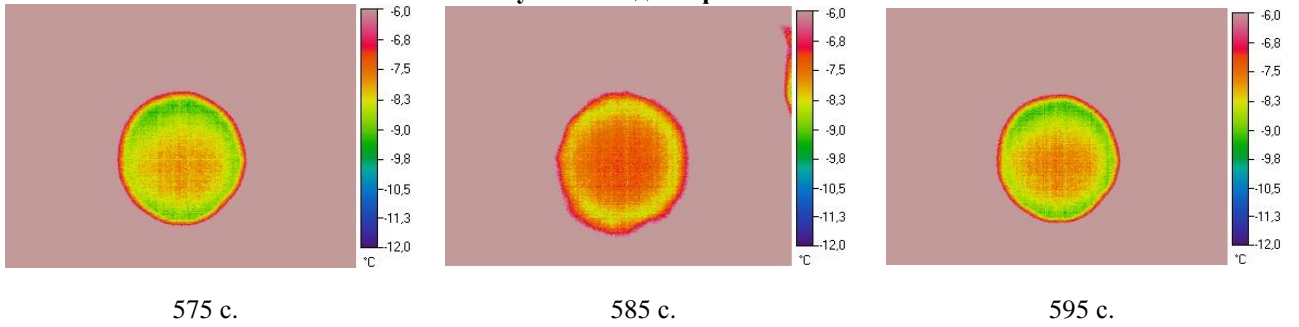




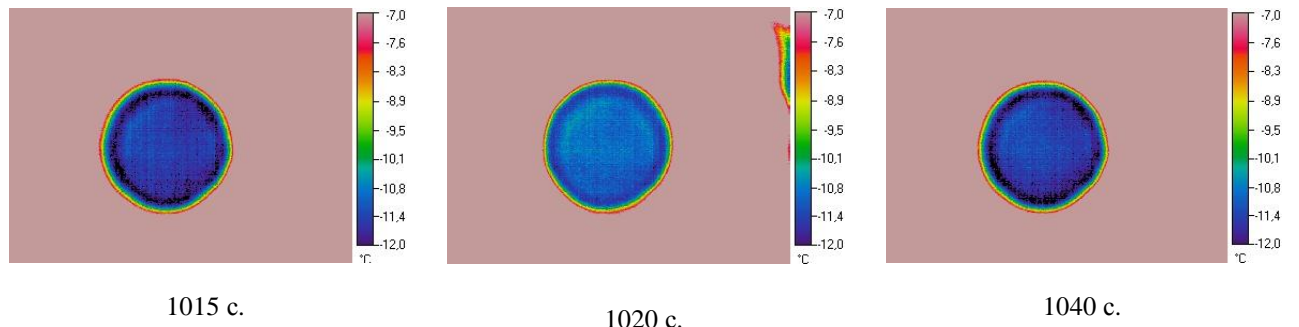
**Эмульсия вода/нефть СМ**



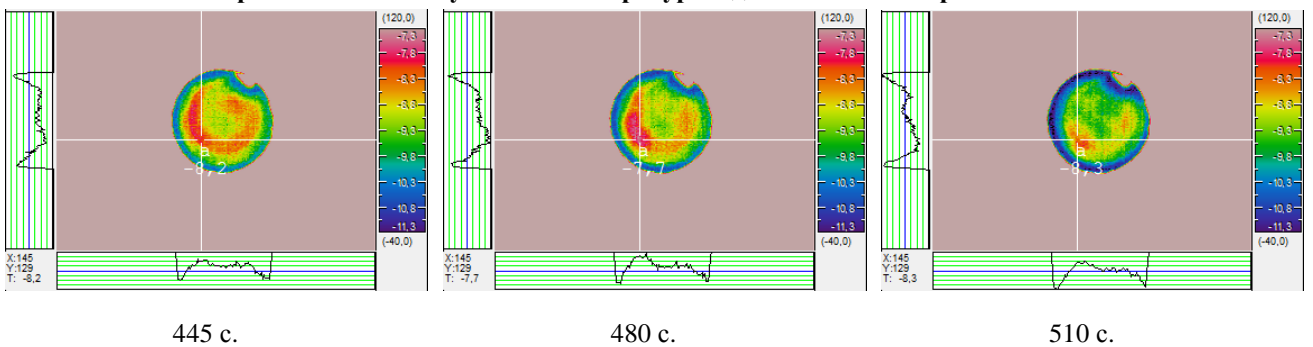
**Эмульсия вода/нефть ВчМ**



**Эмульсия вода/нефть ВМ**



**Эмульсия вода/нефть ВЕМ;  
на пересечении линий указана температура в данной точке «горячего пятна»**



**Рис. 31.** Термические изображения замерзания чистой и эмульгированной воды. Диаметр образца 10 мм. Время отсчитывалось от начала эксперимента (в секундах)

Таким образом, результаты, полученные с использованием тепловизионной съёмки, хорошо согласуются с предложенным выше механизмом замораживания льда в водонефтяных эмульсиях. В данном направлении проводятся дальнейшие исследования.

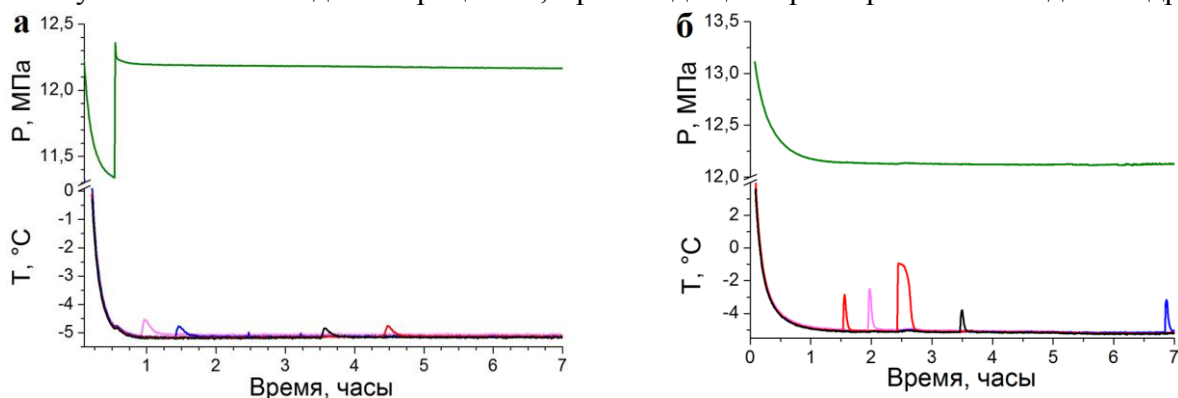
Идея о зависимости вторичной нуклеации от механической прочности границы между каплями воды в эмульсии хорошо согласуется с результатами работы [181]. Авторами этой работы было показано, что увеличение склонности гидратных частиц к агломерации в нефтяной суспензии приводит к увеличению асимметрии экзотермического пика ДСК, наблюдаемого при образовании этой гидратной суспензии. Наибольшая асимметрия пика ДСК наблюдалась для наименее стабильной эмульсии, и наоборот. Эти явления, скорее всего, обусловлены наличием адсорбционного слоя тяжелых компонентов нефти на поверхности гидратных частиц (капель воды), диспергированных в нефти [97, 98, 100, 108, 182], что и определяет их склонность к агломерации (коалесценции). Следует отметить, что различия в формах экзотермических пиков (узкий асимметричный, широкий симметричный), соответствующих образованию гидрата [181], также наблюдались в наших экспериментах (в качестве примера можно привести кривые для нефтей ВМ (е) и СМ (д) на рис. 28 и 29 соответственно). Так же, как уже отмечалось выше, определенный тип кривой ДСК соответствовал определенному типу нефти. Таким образом, следует отметить, что в различных дисперсионных средах нуклеация может протекать по нескольким разным путям.

### **3.2.2. Нуклеация при постоянном переохлаждении**

Полученные экспериментальные кривые имеют несомненное сходство с опубликованными ранее кривыми ДСК [133, 177]. Абсолютное большинство таких кривых, полученных в экспериментах при постоянном переохлаждении, содержало один экзотермический пик относительно небольшой величины (рис. 32 (а)) [176]. Такой тип термической кривой можно отнести к типу (I) приведенной выше классификации. Разброс времен начала экзотермических эффектов в изучаемых системах (эмульсии воды в декане, растворе АСПО в декане, нефтях ГМ, СМ, ВМ, ВчМ, ММ, ВЕМ, ЮТМ) во всех случаях существенно превышал ширину соответствующих экзотермических пиков. Этот факт свидетельствует о разном поведении одиночного образца и серии образцов. С другой стороны, форма пика и его параметры для разных образцов серии мало отличаются, т.е. процесс тепловыделения в таких образцах после начала процесса гидратообразования подчиняется закономерностям, описанным в предыдущем разделе, и соответствует вторичной нуклеации гидрата метана.

Помимо этого, для ряда образцов наблюдаемые термические кривые относятся к типу (II) (после появления первого экзотермического эффекта (далее обозначается как «малый») появлялся экзотермический эффект большей величины (далее «большой»);

рис. 32 (б)). При этом «большой» эффект соответствует замерзанию той части воды, которая не превратилась в гидрат. По форме «большой» эффект сходен с «малым», что также указывает на сходство процессов, происходящих при образовании льда и гидрата.



**Рис. 32.** Типичный вид экспериментальной термической кривой типа (I) (а) (нефть ММ); типичный вид экспериментальной термической кривой типа (II) (б) (нефть ВЧМ)

Согласно изложенным выше соображениям о механизмах образования гидрата и льда в исследуемых эмульсиях начало фиксируемых нами экзотермических эффектов соответствует моменту появления первого критического зародыша соответствующей фазы в одной из капель образца. Таким образом, закономерности процессов нуклеации льда и гидрата в исследуемых эмульсиях можно анализировать, построив функции распределения времен (для экспериментов при постоянном переохлаждении) либо величин переохлаждения (для экспериментов при переменном переохлаждении), соответствующих началу этих термических эффектов. Поскольку плавление образовавшихся в эмульсии гидрата и/или льда приводило к расслоению водной и органической фаз, оказалось невозможным использовать методику многократного замораживания-плавления одного и того же образца. Для каждого эксперимента использовалась новая порция эмульсии.

В разделе **1.5.1.1.** было рассмотрено теоретическое описание нуклеации газовых гидратов. На основании уравнения (3) при кристаллизации серии из  $N_0$  идентичных образцов эмульсии при температуре  $T$  и предположения, что нуклеация газовых гидратов в эмульсиях происходит на границе водной и органической фаз [6, 8, 59, 100], данный процесс может быть описан следующим уравнением:

$$\ln(N_u/N_0) = -J' S(t - t_0) \quad (19).$$

Здесь  $J'$  – скорость нуклеации на поверхности,  $S$  – площадь поверхности контакта водной и органической фаз,  $t_0$  – время, в течение которого температура образца принимает заданное значение  $T$ ,  $N_u = N_0 - n$  – количество образцов, в которых не образовались зародыши к моменту времени  $t$ ,  $N_0$  – общее количество образцов,  $N_u/N_0 = \varphi$ . Таким образом, для определения скорости зародышеобразования для гидрата необходимо

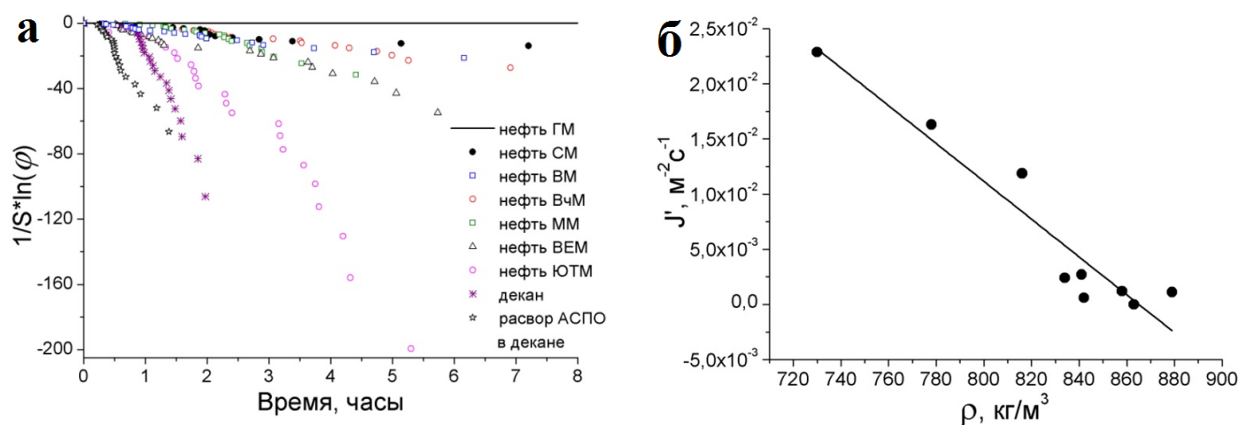
построить зависимость эмпирической функции  $(1/S)\ln(N_u/N_0)$  от  $(t - t_0)$ . Наши экспериментальные данные в этих координатах представлены на рис. 33 (а), рассчитанные скорости нуклеации приведены в табл. 5. В случае эмульсии на основе нефти ГМ образование гидрата за время эксперимента не происходило, что, вероятно, связано с отвердеванием этой нефти в условиях экспериментов. Величина  $t_0$  в наших экспериментах в большинстве случаев оказывается равной примерно 45 мин.

Т а б л и ц а 5

**Скорости нуклеации гидрата метана в водонефтяных эмульсиях при постоянном переохлаждении**

Характеристика \ Нефть	Декан	Декан-АСПО	ЮТМ	ММ	ВЕМ	ВчМ	ВМ	СМ	ГМ
Плотность нефти, кг/м <sup>3</sup>	730	778	819	841	834	858	879	842	863
Площадь поверхности вода–нефть на 1 г воды, м <sup>2</sup>	0.07	0.13	0.04	0.22	0.13	0.26	0.26	0.20	0.34
Скорость нуклеации *10 <sup>3</sup> , м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>	22.88	16.31	11.87	2.71	2.41	1.21	1.11	0.61	0

Равновесная температура образования/диссоциации гидрата метана при 12 МПа составляет 14.6°С, соответственно температура переохлаждения в наших экспериментах составляет 19.6°С. Данные о скорости нуклеации гидрата метана на свободной поверхности воды были получены Ю.Ф. Макогон при давлении 12 МПа и переохлаждения на 2-10°С. Мы приводим эти результаты на основе данных представленных в работе [119]. Экстраполяция этих данных на переохлаждение 19.6°С дает значение скорости нуклеации равным 70 м<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>. Это значение в 3000 раз превышает скорость нуклеации гидрата метана в эмульсии вода/декан и 1.1x10<sup>5</sup> раз выше, чем скорость нуклеации гидрата метана в эмульсии на основе нефти СМ (табл. 5). Эти результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, что образование гидратов в водонефтяных эмульсиях замедлено по сравнению с образованием из чистой воды.



**Рис. 33.** Кривые выживания при гидратообразовании в системах метан–эмульсия вода/нефть (а) (дисперсионные среды приведены на рисунке); зависимость скорости нуклеации гидрата метана от плотности дисперсионной среды (б)

Проанализировав уравнения (12) и (18), скорость нуклеации в изобарических условиях может быть выражена следующей функцией:

$$J = zcv * e^{\frac{-B}{T(\Delta T)^2}} \quad (20)$$

где  $\nu$  – частота встраивания строительных блоков в зародыш,  $c$  – концентрация центров нуклеации в системе, где  $z \approx 0.01 \div 1$  – фактор Зельдовича,  $\Delta T$  – величина переохлаждения,  $T$  – температура,  $B$  – постоянная, которая зависит от свойств гидрата и нуклеационной активности границы раздела зародыш–субстрат при гетерогенной нуклеации (уравнение (13)). В условиях наших экспериментов образование первых центров кристаллизации безусловно протекает по механизму гетерогенной нуклеации на самых активных центрах, присутствующих в образцах. Принимая во внимание, что мы использовали природные нефти, можно ожидать появления широкого спектра примесей в наших образцах, которые могут выступать в качестве центров зародышеобразования. Исходя из этого можно предположить, что низкая скорость нуклеации частиц гидрата метана в эмульсиях не вызвана дефицитом активных центров. Таким образом, мы считаем, что резкое снижение скорости нуклеации, наблюдаемое для водонефтяных эмульсий, обусловлено снижением произведения  $z\nu$  в уравнении (20). Очевидно, что влиять на него может непосредственный состав области протекания реакции, т.е. границы раздела вода–нефть. На рис. 33 (б) видно, что существует отрицательная корреляция между скоростью нуклеации гидрата и плотностью нефти. Тем не менее, прямой связи между скоростью нуклеации гидрата и содержанием асфальтенов и смол в нефти не наблюдается (сравните данные по рис. 33 и табл. 3). Можно выбрать группу нефтей со средней плотностью (все, кроме декана, нефти ЮТМ и раствора декан-АСПО), которые характеризуются близкой скоростью нуклеации. Эти нефти содержат асфальтены и смолы, которые могут адсорбироваться на каплях воды и формировать на их поверхности плотную корку [97, 98, 100, 108]. Эта корка может замедлить диффузию метана к зародышам гидрата, образованным на границе раздела вода–нефть, что (в свою очередь) должно увеличить вероятность распада зародышей и, следовательно, уменьшить скорость нуклеации. Замедление диффузии метана в дисперсионной среде по сравнению с газовой фазой также может привести к падению скорости нуклеации. Скорее всего, этот фактор определяет уменьшение скорости нуклеации частиц гидрата метана в эмульсии вода/декан. Интересно, что нуклеация частиц гидрата метана в растворе декан-АСПО происходит быстрее, чем в чистом декане, в то время как скорости нуклеации в данных системах имеют обратную тенденцию ( $J'(\text{декан}) > J'(\text{декан-АСПО})$ , табл. 5). Это, по-видимому, связано с тем, что период нестационарности (время выхода на стационарный

режим нуклеации, т.е. время достижения постоянной скорости нуклеации [183]) для раствора декан-АСПО меньше такового для декана. Одной из причин уменьшения данного периода является увеличение концентрации активных центров нуклеации гидратов. Это, в свою очередь может быть вызвано наличием в системе декан-АСПО минеральных и парафиновых частиц, которые, по данным [104] могут выступать в качестве таких центров. В то же время данная система содержит ассоциаты асфальтенов в коллоидной форме [98, 103], что также может повлиять на продолжительность периода нестационарности.

Следует отметить, что по данным единственного изотермического эксперимента невозможно определить такие параметры нуклеации, как радиус критического зародыша, число молекул в нём, и механизм его формирования. Проведение же изотермических экспериментов при нескольких температурах не представляется возможным из-за сильной зависимости скорости нуклеации от температуры и давления метана. При  $-5^{\circ}\text{C}$  кристаллизация гидрата метана в серии образцов протекала в удобном временном интервале (10 – 200 мин). Понижение температуры приводит к быстрому уменьшению этого интервала, из-за чего большая часть образцов кристаллизуется уже в процессе охлаждения образца. Повышение температуры резко увеличивает время достижения стационарного состояния. Поэтому для изучения кинетических параметров нуклеации целесообразно проводить и эксперименты при постоянной скорости охлаждения.

### **3.2.3. Нуклеация гидрата метана и льда в различных по химической природе дисперсионных средах при переменном переохлаждении**

Прежде всего, отметим, что полученные нами экспериментальные данные согласуются с описанным выше механизмом [176, 177], в соответствии с которым только возникновение первого зародыша в одной из капель эмульсии является случайным процессом, а последующая кристаллизация в каплях эмульсии определяется в основном вторичной нуклеацией. Заметим, что протекание в одном и том же метастабильном образце разных типов процессов нуклеации отмечено во многих работах. Так, Turnbull наблюдал двухступенчатую нуклеацию в эмульсии капель ртути, покрытых  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [131]. В работе [128], показано, что при исследовании нуклеации в каплях переохлажденной воды реализуется как гомогенная, так и гетерогенная нуклеация льда. В [139] описан двухступенчатый механизм нуклеации протеина лизоцима в водных растворах.

Теоретические зависимости  $J(T)$  для газовых гидратов при охлаждении образца с постоянной скоростью подробно описаны в [119]. В узком температурном интервале можно использовать приближение (12) (раздел 1.5.1.1). Из предположения, что зародыши гидратных частиц в переохлажденном образце могут образовываться в объеме водных капель, на их границе с нефтяной фазой или на твердых частицах – центрах гетерогенной нуклеации [129,130] (соответственно  $v$  – объем водного раствора в образце,  $s$  – суммарная площадь поверхности капель воды,  $l_k$  – количество твердых частиц  $k$ -го сорта в образце;  $v$ ,  $s$ ,  $l_k$  в общем случае обозначим за  $q$ ) уравнение (12) можно переписать в следующем виде:

$$J = K_v e^{\frac{-B_v}{T(\Delta T)^2}} + K_s e^{\frac{-B_s}{T(\Delta T)^2}} + \sum_k K_k e^{\frac{-B_k}{T(\Delta T)^2}}. \quad (21)$$

Здесь  $K_q$  и  $B_q$  – константы для каждого механизма нуклеации,  $\Delta T = T_0 - T$ .

Характерная особенность суммы экспонент заключается в том, что в небольшом температурном интервале может превалировать одно из слагаемых. В результате зависимость  $J(T)$  можно аппроксимировать кусочно-гладкой кривой, фрагменты которой разделены точками излома. Разные фрагменты кривой выживания должны соответствовать реализации разных механизмов нуклеации. В соответствии с уравнением (5) такая зависимость  $J(T)$  может привести к ступенчатой форме кривых выживания, подобная особенность нередко проявляется в эксперименте (см., например, [134]). В принципе, частично дискриминировать разные механизмы нуклеации можно проводя эксперименты на эмульсиях с разной дисперсностью: скорость гомогенной нуклеации пропорциональна суммарному объему капель в образце, а скорость нуклеации на межфазной границе пропорциональна их суммарной поверхности. При нуклеации на частицах с разной нуклеативной активностью (например, проведение экспериментов с различными по химической природе дисперсионными средами, варьирование концентрации активных центров путем разбавления) можно разграничить случаи высокой и низкой концентраций данных частиц. Так, при высокой концентрации центров нуклеации скорость образования первых центров кристаллизации будет зависеть только от активности частиц. Кривая выживания при этом должна иметь относительно гладкую форму. В случае же дефицита данных частиц (количество частиц в образце меньше числа капель) фрагментарность зависимости  $J(T)$  и кривой выживания будет обусловлена не только разной нуклеативной активностью, но и возможностью исчерпания таких центров нуклеации. Таким образом, в случае дефицита центров гетерогенной нуклеации получаемые экспериментальные кривые выживания не будут демонстрировать сильной зависимости от размера капель дисперсной фазы. Если же данные частицы находятся не в

объеме, а на поверхности капля воды, то форма функции распределения будет зависеть от площади этой поверхности.

В данной работе исследуемыми дисперсными системами являются эмульсии воды в органических жидкостях (табл. 3 и 6). Типичные экспериментальные кривые, полученные нами, представлены на рис. 34. На кривой охлаждения имеется два асимметричных экзотермических эффекта. Форма обоих эффектов показывает, что процесс начинается с быстрого роста температуры образца, далее температура проходит через максимум и начинает относительно медленно спадать. Как правило, после прохождения пика достигаемая кривой базовая линия расположена несколько выше базовой линии до начала эффекта. Этот эффект можно объяснить двумя причинами. Во-первых, это продолжающееся образование гидрата в покрытых гидратной коркой каплях эмульсии. Этот процесс лимитируется диффузией газа через гидратную оболочку и протекает медленно. Второй причиной может быть различие теплофизических свойств образца до и после термического эффекта, что может влиять на теплообмен между образцом и держателем образца. Величина второго (соответствующего более низкой температуре) экзотермического эффекта во всех случаях значительно больше первого (рис. 34). Исходя из приведённого описания, полученные кривые можно отнести к типу (II) предложенной выше классификации. Таким образом, основываясь на данных работ [133, 164, 177] мы относим первый (малый) пик к образованию гидрата, второй (большой) – к замерзанию льда. Приведенные ниже наблюдения подтверждают такую интерпретацию. На кривой нагревания во всех экспериментах фиксировалось 2 эндотермических эффекта. Начало первого из них лежит в температурном интервале  $-0.9$  –  $-0.7^{\circ}\text{C}$ , что в пределах ошибки соответствует температуре плавления льда при данном давлении. Начало второй группы

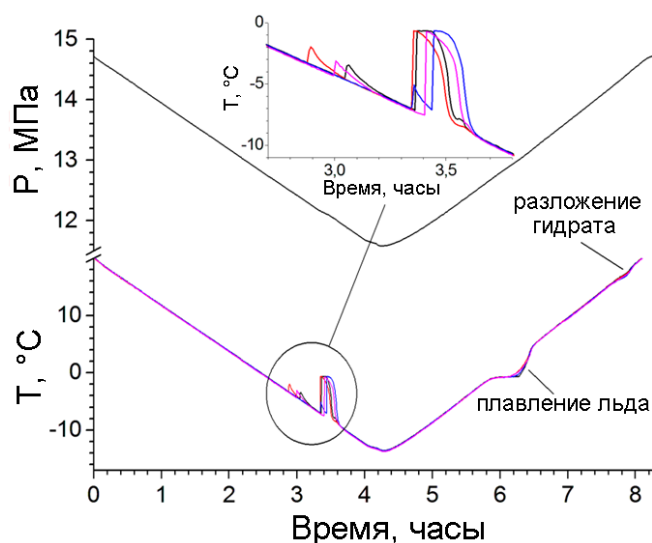


Рис. 34. Типичные экспериментальные кривые в политермических экспериментах



эффектов находится в температурном интервале 15.1-16.5°C, что удовлетворительно соответствует температуре разложения гидрата метана при соответствующих давлениях. Отнесение эффектов было также подтверждено экспериментально путем проведения опытов в аналогичных условиях с азотом вместо метана (гидрат азота в данных условиях не образуется). При этом на термических кривых всегда наблюдалось по одному экзо- и эндотермическому эффекту на стадиях охлаждения и нагревания соответственно. Температура эндотермического эффекта в этом случае соответствовала температуре плавления льда, а температурный интервал, в котором происходила нуклеация частиц льда, примерно соответствовал интервалу температур начала низкотемпературных эффектов в экспериментах с метаном.

Исключением в данном случае является система с дисперсионной средой СМ-АВ-4\_Т2, где наблюдался другой тип кривой (рис. 35). Здесь также имеется два асимметричных экзотермических эффекта. При этом эффекты, находящиеся при более высоких температурах, по форме схожие с таковыми на рис. 34. Далее также наблюдается экзотермический эффект большего размера, но с несколькими ярко выраженными локальными максимумами. Приведенные на рис. 35 кривые характерны только для систем с СМ-АВ-4\_Т2 в случае насыщения в течение 15 часов. Как указано в экспериментальной части, при выдержке под давлением метана используемые в наших экспериментах эмульсии воды в дисперсионных средах Т, Д, СМ-АВ-4\_Т1 и СМ-АВ-4\_Д полностью насыщались газом за 4 часа. Из данных же рис. 36 видно, что для более вязких дисперсионных сред СМ-АВ-4 и СМ-АВ-4\_Т2 этого времени оказывалось недостаточно для достижения в системе термодинамически равновесного распределения растворенного метана. Это объясняется тем, что движущая сила нуклеации гидрата зависит и от достигнутой

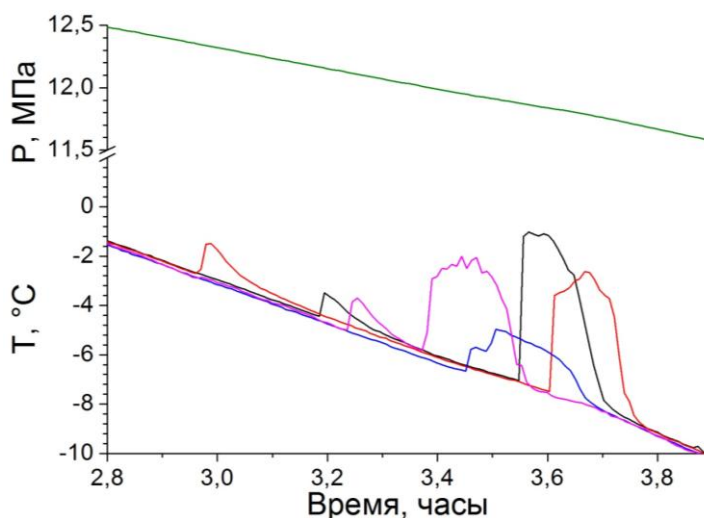
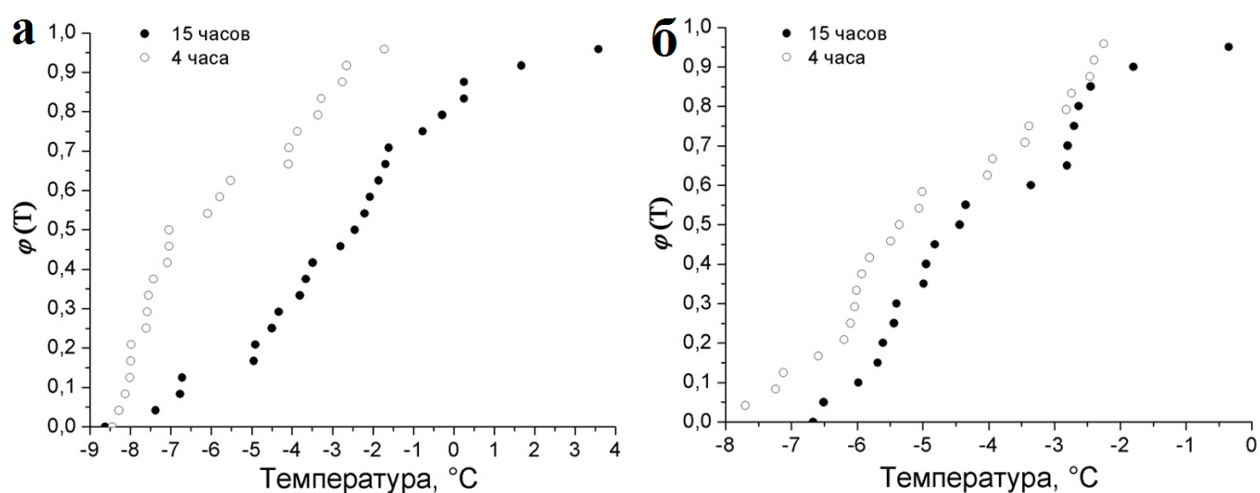


Рис. 35. Типичные экспериментальные кривые для среды СМ-АВ-4\_Т2

на данный момент времени концентрации метана в области формирования гидрата (вблизи границы раствора газа-гидратообразователя в воде и раствора гидратообразователя в углеводородах) [8, 59, 93]. Дело в том, что в выражении для скорости нуклеации величина движущей силы процесса входит в показатель экспоненты (уравнение (21)). Скорость нуклеации, в свою очередь, также входит в показатель экспоненты в выражении для функции выживания (уравнение (5)). Таким образом, небольшие вариации термодинамического пересыщения системы должны оказывать сильное влияние на функцию выживания. С другой стороны, в условиях равновесного распределения растворенного метана, скорости нуклеации гидрата метана во всех исследованных нами системах должны быть близки благодаря малой растворимости в воде используемых в этой работе дисперсионных сред. Таким образом, мы связываем наблюдаемые изменения в полученных кривых с недостаточной устойчивостью эмульсии воды в дисперсионной среде CM-AB-4\_T2. По всей вероятности, при насыщении газом в течение 15 ч здесь происходит укрупнение капель воды. Замерзание образовавшихся крупных капель и обуславливает наблюдающуюся сложную форму экзотермических пиков, соответствующих, по всей видимости, замерзанию воды. Определить реальный размер капель воды в ходе экспериментов, к сожалению, не представляется возможным.

Температуру нуклеации гидрата или льда во всех случаях определяли по началу соответствующего теплового эффекта. Полученный таким образом набор величин переохлаждения, при которых происходила нуклеация гидрата или льда в данной эмульсии, использовался для построения функции выживания для данной системы [124, 133, 136-138]. Функция выживания строилась в виде зависимости величины  $N_u/N_0$  от



**Рис. 36.** Кривые выживания для систем с CM-AB-4 (а) и CM-AB-4\_T2 (б), полученные при различных временах насыщения эмульсии метаном

температуры  $T$  (функция  $\varphi(T)$ , уравнение (5)), где  $N_u$  – число образцов, где гидрат или лед не образовался к моменту переохлаждения до температуры  $T$ ,  $N_0$  – общее число образцов. Поскольку эксперименты проводились в аппарате с постоянным объемом, нагревание и охлаждение аппарата приводило к изменению давления газа в нем. Соответственно, каждая из наблюдавшихся нами температур нуклеации соответствовала какому-то своему значению газового давления. Практически все значения попадали в интервал 12-13 МПа. Благодаря тому, что все эксперименты проводились одинаковым образом, для всех систем наблюдаются практически совпадающие линейные зависимости давления, при котором происходит нуклеация гидрата, от температуры нуклеации. При таком проведении процесса, скорость нуклеации в подынтегральной части выражения (5) становится функцией не только температуры, но и давления. Можно предположить, что влияние на скорость нуклеации падения температуры и уменьшения давления газа до некоторой степени компенсируются. При одинаковом для всех опытов проведении эксперимента, интеграл в выражении (5) будет мало различаться для экспериментов с использованием различных дисперсионных сред. Различие в кривых выживания в этом случае будет обусловлено влиянием прединтегральной части выражения  $\frac{q}{w}$ . Таким образом, можно ожидать, что за различие полученных в данной работе кривых выживания (рис. 37) будет преимущественно отвечать различие в количестве и активности имеющихся в соответствующих системах центров нуклеации, поверхностей, на которых происходит нуклеация, и т.д. В то же время, данное обстоятельство существенно усложняет расчет скоростей нуклеации гидрата метана из наших экспериментальных данных.

Т а б л и ц а 6

**Состав и свойства дисперсионных сред**

Обозначение среды / Компонент или параметр	Д	Т	СМ АВ-4_Д	СМ АВ-4_Т1	СМ АВ-4_Т2	СМ АВ-4
Декан	1	-	0.5	-	-	-
Толуол	-	1	-	0.5	0.25	-
Нефть СМ-АВ-4	-	-	0.5	0.5	0.75	1
Средний диаметр капли воды (стандартное отклонение), мкм	38 (16)	32 (14)	35 (17)	40 (25)	34 (18)	37 (23)
Площадь поверхности вода-нефть в образце, м <sup>2</sup>	0.051	0.063	0.048	0.030	0.046	0.035
Вязкость среды, мПа*с	0.85	0.56	2.55	1.53	-	17.27
Плотность среды, кг/м <sup>3</sup>	730	867	975	866	-	865

*Примечание.* Все составы приведены в массовых долях

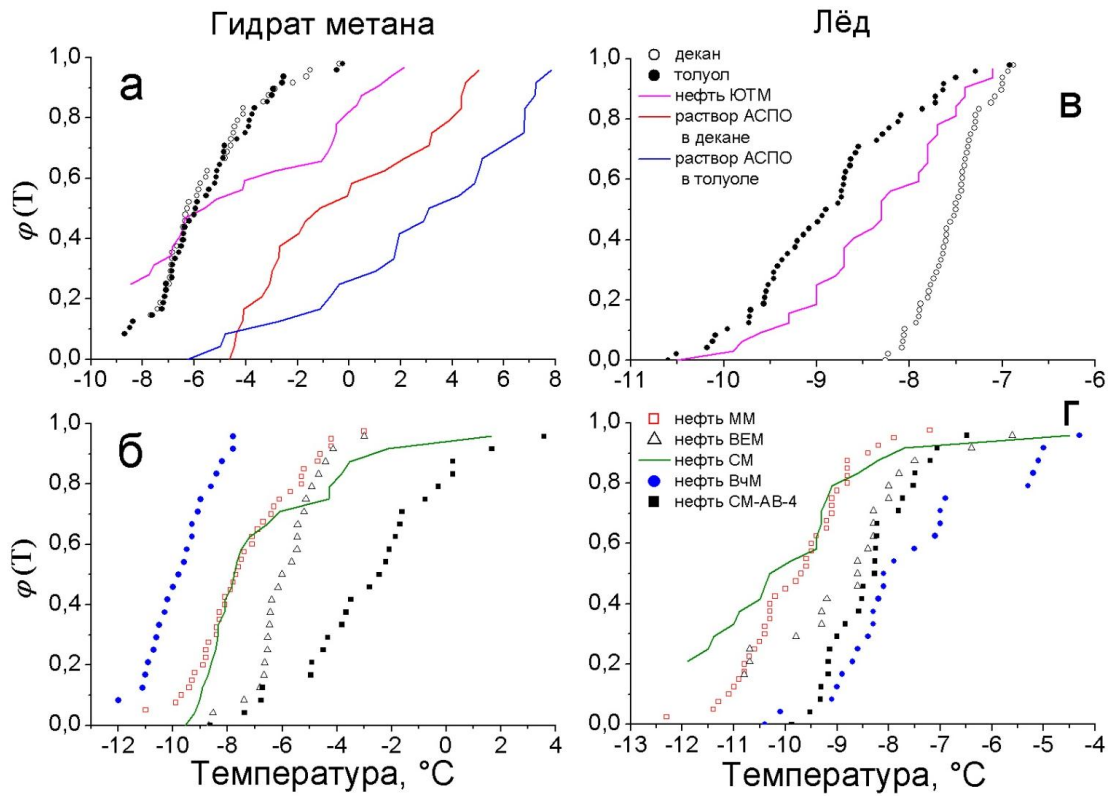


Рис. 37. Кривые выживания для образования гидрата метана и льда в различных дисперсионных средах (указаны на рисунках в,г)

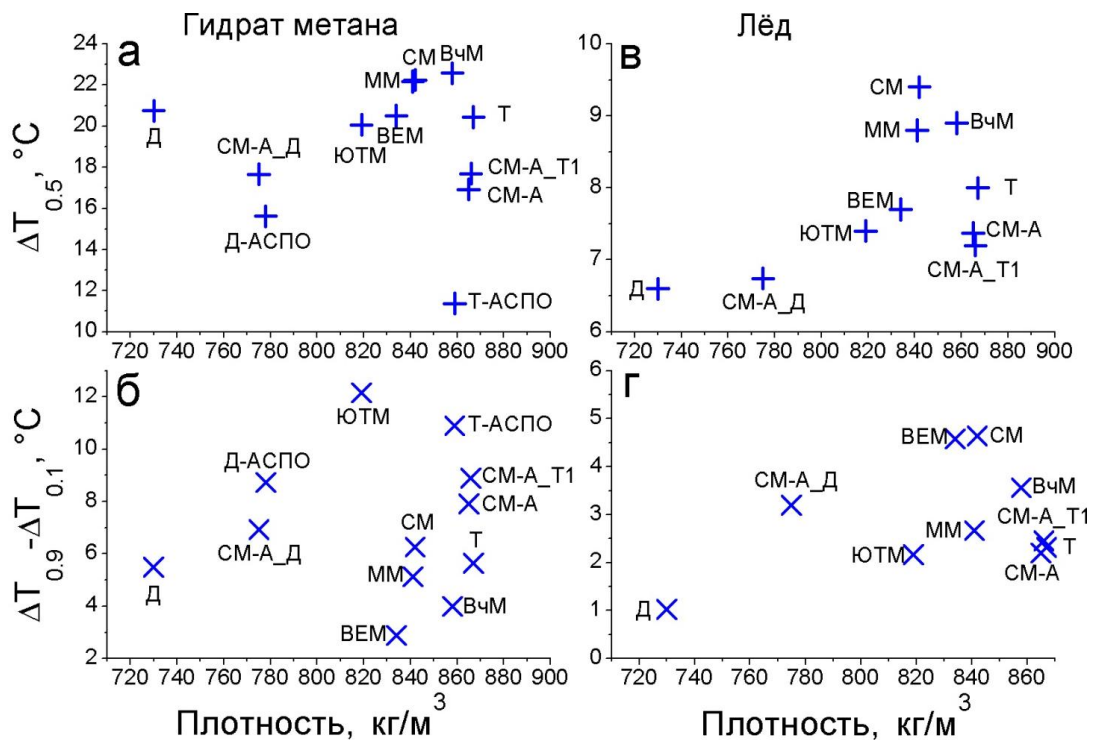


Рис. 38. Зависимость параметров кривых выживания ( $\Delta T_{0.5}$  и  $\Delta T_{0.9} - \Delta T_{0.1}$ , смотрите текст) от плотности вмещающей среды

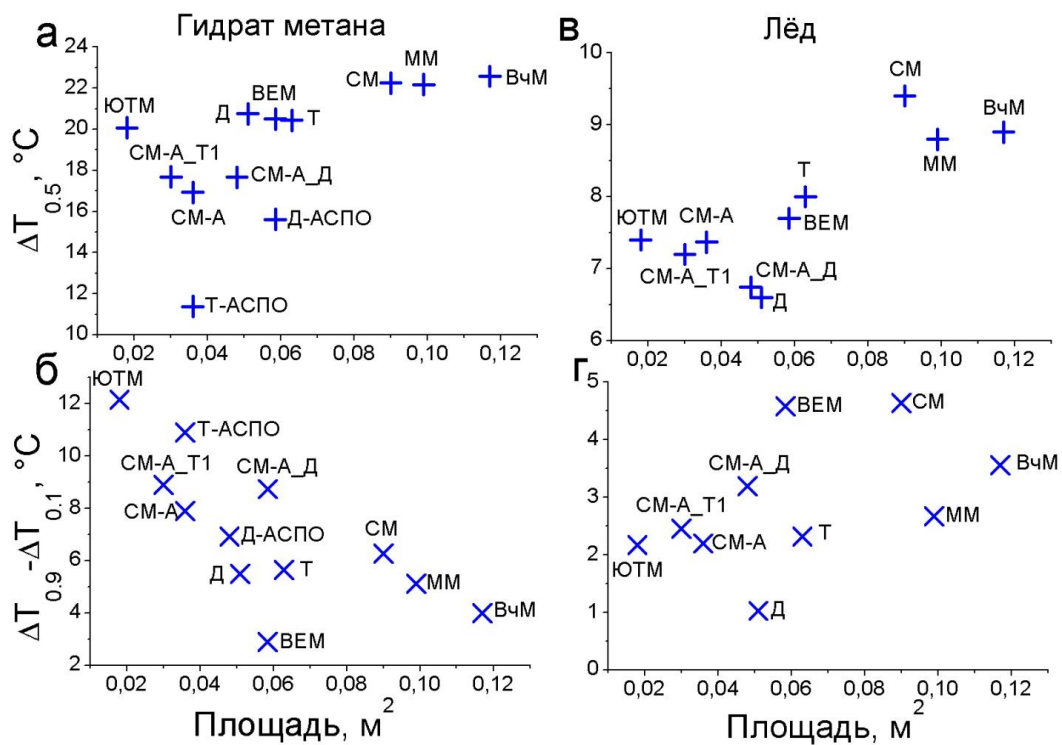


Рис. 39. Зависимость параметров кривых выживания ( $\Delta T_{0.5}$  и  $\Delta T_{0.9} - \Delta T_{0.1}$ , смотрите текст) от площади поверхности вода–нефть (органическая жидкость) в исходных водонефтяных эмульсиях

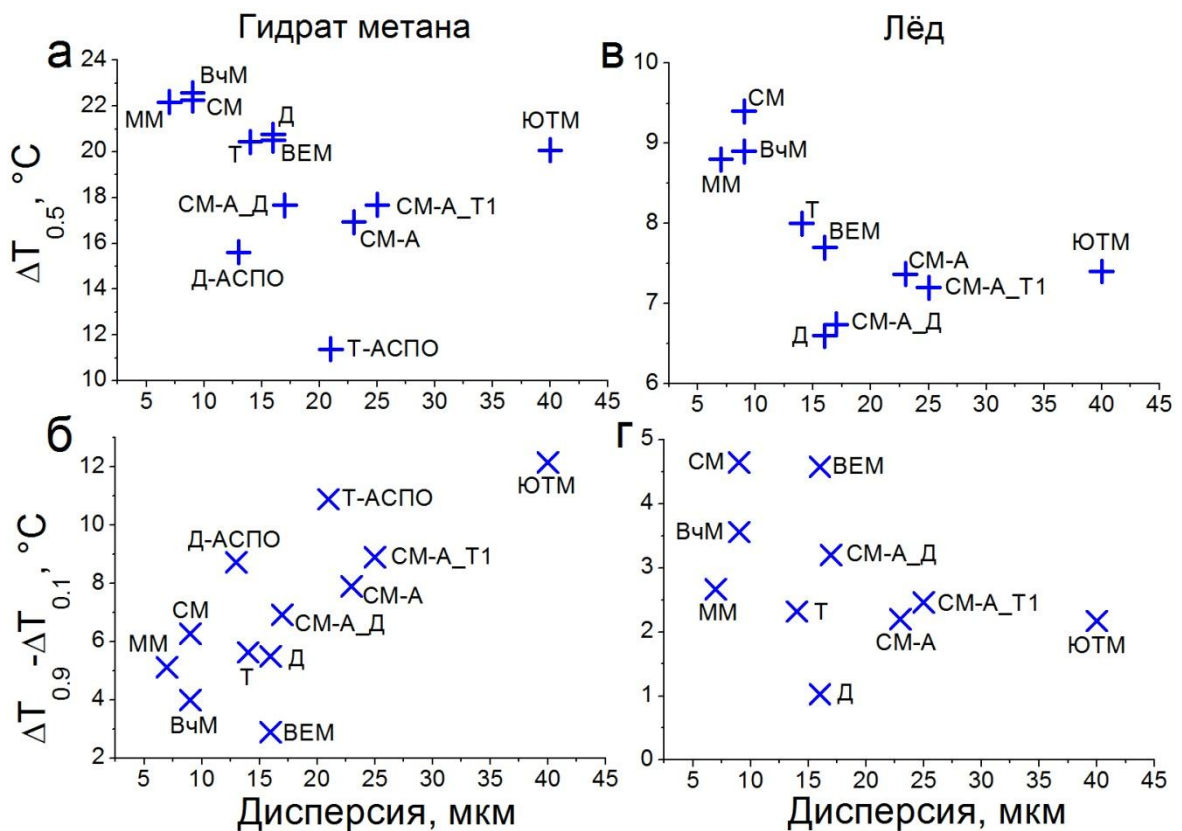
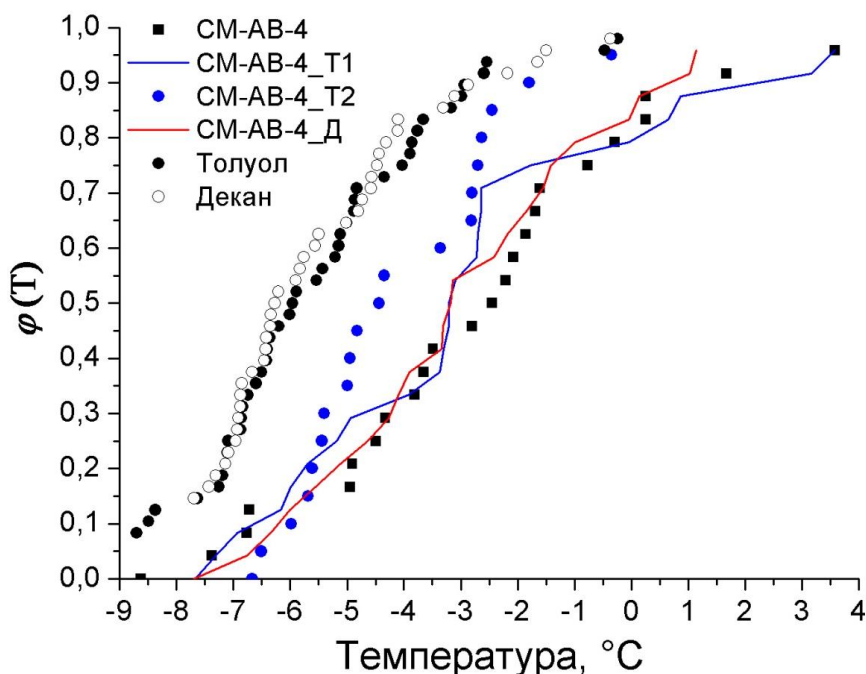


Рис. 40. Зависимость параметров кривых выживания ( $\Delta T_{0.5}$  и  $\Delta T_{0.9} - \Delta T_{0.1}$ , смотрите текст) от дисперсии размеров водных капель в исходных водонефтяных эмульсиях

На рис. 38 – 40 приведены построенные нами зависимости параметров распределения  $\Delta T_{0.5}$  (значение переохлаждения системы при  $\varphi(T) = 0.5$ ) и  $\Delta T_{0.9} - \Delta T_{0.1}$  (ширина функции выживания в интервале от  $\varphi(T) = 0.1$  до  $\varphi(T) = 0.9$ ) от плотности дисперсионной среды, площади раздела фаз вода-нефть и дисперсии водной фазы для нуклеации гидрата метана ((а,б) на рисунках) и льда (в,г). В целом имеется положительная корреляция между плотностью нефти (и, соответственно, содержанием в ней асфальтеносмолистых веществ и других тяжелых компонентов) и величиной  $\Delta T_{0.5}$  для образования в соответствующей эмульсии льда (рис. 38). Для нуклеации гидрата метана также можно выделить ряды образцов, повышение плотности дисперсионной среды в которых приводит к увеличению среднего переохлаждения  $\Delta T_{0.5}$ : например Д – СМ-АВ-4\_Д – Д-АСПО – ЮТМ – ВЕМ – ММ – СМ – ВчМ и Т-АСПО – СМ-АВ-4 – СМ-АВ-4\_Т1 – Т. Эмульсии воды в декане имеют наименьшую из рассматриваемых образцов плотность. В случае образования гидрата эти образцы несколько выпадают из наблюдаемой закономерности, требуемое переохлаждение здесь значительно больше ожидаемого (рис. 38). На основании же рис. 39 и 40 можно предположить, что нуклеация льда в остаточной после нуклеации гидрата воде наиболее вероятно зависит от объёма капель (имеются в виду капли воды, не покрытые гидратом). Этот вывод основан на том, что увеличение площади границы раздела вода-органическая фаза (уменьшение среднего размера капель воды) приводит также к росту требуемого для нуклеации переохлаждения (рис. 39 (в,г)). Ещё раз отмечу тот факт, что количество воды во всех образцах было одинаковым, и если оперировать понятием объёма капли, то становится ясно, что нуклеация льда в капле с большим объёмом и, соответственно, с большим количеством вещества, где вероятность возникновения зародыша выше, происходит быстрее (при более низком переохлаждении). Данное предположение подтверждается и зависимостью переохлаждения от дисперсии размеров капель воды в образце (рис. 40 (в,г)). Действительно, увеличение разброса размеров (обусловлено присутствием в образце больших капель) приводит к уменьшению как средней величины переохлаждения, так и ширины распределения, которая скорее всего уменьшается за счет кристаллизации всей воды в образце после появления первого зародыша. Обратная ситуация наблюдается для зависимости ширины распределения переохлаждений в случае гидрата метана (рис. 39 (б), 40 (б)). Здесь увеличение площади обусловлено наличием в образце большего количества водных капель, которые более плотно контактируют друг с другом, что способствует более легкой вторичной нуклеации, в результате чего нуклеация во всех образцах проходит в более узком интервале температур. Таким образом, можно предположить, что в данном случае процесс нуклеации локализован на границе раздела вода–нефть, но тогда увеличение площади

этой границы, также как и уменьшение дисперсии, должно приводить к уменьшению величины среднего переохлаждения, требуемого для образования первых зародышей. Такая зависимость наблюдается в ряду сред ЮТМ – СМ-АВ-4\_Т1 – СМ-АВ-4 – Д-АСПО – Т-АСПО. Значения же переохлаждений для сред Д, ВЕМ, Т и ММ, ВчМ, СМ очень близки. Таким образом, нуклеация гидрата в рассматриваемых системах, по всей видимости, проходит на упомянутой границе раздела, с оговоркой на то, что на этой границе могут присутствовать дополнительные центры гетерогенной нуклеации (например, минеральные частицы, коллоидные частицы смол и асфальтенов), концентрация которых в данной работе не контролировалась, т.е. источником этих частиц были исходные нефти и растворители.

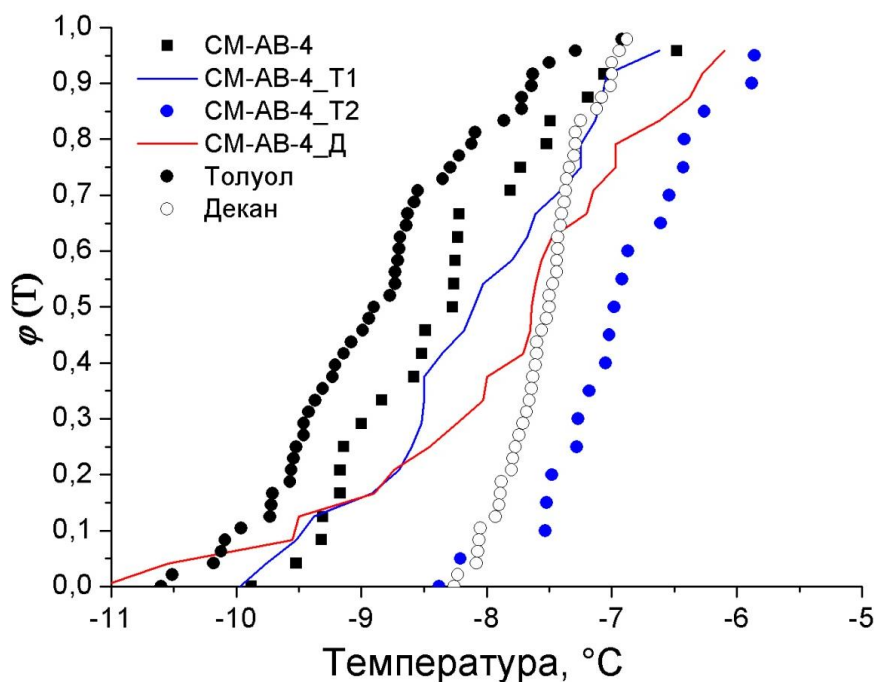
Теперь перейдем к обсуждению влияния данных активных центров на нуклеацию гидрата метана и льда в эмульсиях на основе дисперсионных сред, приведенных в табл. 6. Ещё раз отметим два существенных обстоятельства: (1) использовавшаяся в наших экспериментах вода, толуол, декан и нефти всегда набиралась из одних и тех же емкостей, соответственно тип и содержание центров гетерогенного зародышеобразования в каждом из этих веществ оставалось неизменным; (2) объем воды во всех исследованных образцах был заведомо одинаков. Полученные в наших экспериментах кривые выживания для образования гидрата метана и льда из эмульсий воды в различных дисперсионных средах приведены на рис. 41 и 42. Далее будем обозначать кривые выживания по обозначению



*Рис. 41.* Кривые выживания для образования гидрата метана в различных дисперсионных средах (указаны на рисунке)

соответствующей дисперсионной среды, прибавляя *h*, если подразумевается кривая нуклеации гидрата и *i*, если подразумевается кривая нуклеации льда. Из графика (рис. 41)

видно, что кривые  $Dh$  и  $Th$  практически совпали. Кривые  $CM-AB-4h$ ,  $CM-AB-4_{Dh}$  и  $CM-AB-4_{T1h}$  также расположены достаточно близко. Причиной, объясняющей заметные отклонения, наблюдающиеся для кривой  $CM-AB-4_{T2h}$ , можно предложить рассмотренное выше и не поддающееся контролю укрупнение капель воды в данной эмульсии в ходе эксперимента. При этом площадь поверхности контакта воды и органической фазы могла измениться настолько, что влияние данного фактора стало заметным, вследствие чего полученные результаты для  $CM-AB-4_{T2}$  далее не будут рассматриваться. Можно отметить, что все кривые выживания, соответствующие образованию льда, а также кривые  $Dh$  и  $Th$  относительно гладкие, тогда как кривые выживания для большинства содержащих нефть дисперсионных сред обладают явно выраженными особенностями. Это позволяет рассматривать особенности на кривых выживания как важную характеристику системы, связанную с особенностями состава и структуры соответствующих образцов.

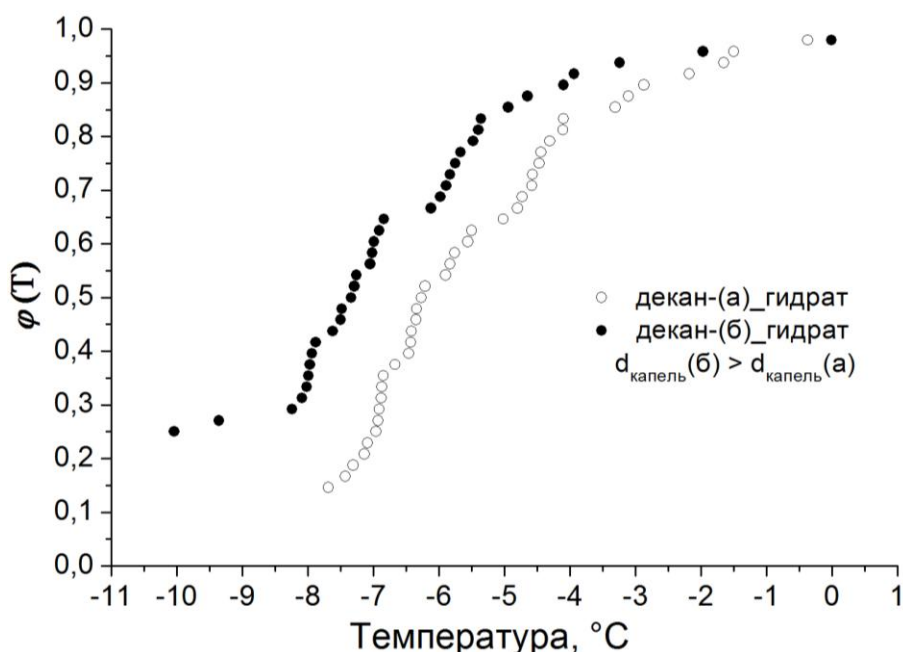


*Рис. 42.* Кривые выживания для образования льда в различных дисперсионных средах (указаны на рисунке)

Рассмотрим полученные результаты с точки зрения обсуждавшихся выше представлений о процессах гетерогенной нуклеации. Прежде всего, в очередной раз отметим, что нуклеация льда происходит в объеме воды, тогда как нуклеация гидрата – на поверхности раздела вода–газ или вода–нефть [8, 59, 93]. Таким образом, площадь поверхности контакта водной и органической фаз может влиять на положение и форму кривой выживания (см. уравнение (5)). Как показывают данные табл. 6, хотя размеры водных капель во всех использованных эмульсиях находились в пределах 32-40 мкм, площади поверхности контакта в наших образцах различались более чем в 2 раза. В то же



время, четкой зависимости положения и формы кривых выживания от площади контакта не обнаруживается. Кривые  $Dh$  и  $Th$  практически совпадают, хотя площади поверхности контакта органической и водной фаз отличаются в них почти на 20%. Еще больше отличия площадей контакта для слабо отличающихся кривых  $CM-AB-4h$ ,  $CM-AB-4_{Dh}$  и  $CM-AB-4_{Th}$ . Значительное влияние коалесценции капель эмульсии на полученные нами результаты мы считаем маловероятным. Во-первых, визуальный контроль показывал, что в течение времени эксперимента все эмульсии были стабильны. Во-вторых, достаточно хорошее совпадение кривых  $Dh$  и  $Th$ , а также  $CM-AB-4h$ ,  $CM-AB-4_{Dh}$  и  $CM-AB-4_{Th}$  при наличии чувствительного к составу дисперсионной среды процесса коалесценции представляется крайне маловероятным. Следует отметить, что в настоящей работе также получены экспериментальные данные по нуклеации гидрата метана в эмульсиях вода/декан с различным размером капель (рис. 43).



**Рис. 43.** Кривые выживания процесса нуклеации гидрата метана в эмульсиях вода/декан с различным размером капель; средний диаметр капли воды 38 мкм, площадь поверхности вода–нефть на 1 г воды  $0.11 \text{ м}^2$  (а) (площадь в образце при этом равна  $0.051 \text{ м}^2$ ); 72 мкм,  $0.07 \text{ м}^2$  (б) ( $0.03 \text{ м}^2$ ) соответственно (табл. 3)

Процедура проведения эксперимента с образцами с различным размером дисперсной фазы была идентична, за исключением посуды, взятой для приготовления эмульсии (бюксы с разным диаметром). Сопоставляя приведенные на рис. 43 кривые выживания для серий (а) и (б) можно видеть, что при одинаковом числе образцов (48) в первой серии клатратный гидрат образовался в 41, а во второй в 36 образцах. Вследствие совпадения кривых  $Dh$  и  $Th$  и различия таковых для эмульсий с различным размером капель воды на основе декана можно предположить, что такой результат является следствием того, что активные частицы в основном адсорбированы из декана на поверхности раздела фаз

вода– декан, поскольку именно уменьшение поверхности раздела фаз в образцах серии (б) привело к уменьшению числа активных частиц. Таким образом, практически полное совпадение кривых выживания  $T_h$  и  $D_h$  возможно только в случае весьма близких содержаний и активностей находящихся в этих системах центров гетерогенной нуклеации гидрата. Вероятность такого случайного совпадения мала. Кроме того, поскольку нуклеация гидрата здесь происходит вблизи поверхности контакта воды и нефти, центры гетерогенной нуклеации гидрата, соответственно, также должны находиться вблизи этой поверхности. Очевидно, что на этой же поверхности контакта концентрируются и молекулы использовавшегося для приготовления эмульсии ПАВ. По нашему мнению, наблюдающееся совпадение кривых  $T_h$  и  $D_h$  может быть связано с одновременным действием двух факторов. Во-первых, поверхность контакта органической и водной фаз в данном случае имеет одинаковую природу. Со стороны водной фазы поверхность контакта выстлана гидрофильными группами использованного при приготовлении эмульсии ПАВ Span 80 (гидроксильные, эфирные, сложноэфирные группы). Соответственно, с точки зрения нуклеации гидрата эта поверхность должна проявлять сходные свойства. Во-вторых, твердые частицы, находящиеся вблизи поверхности раздела водной и органической фаз, должны адсорбировать молекулы ПАВ и, таким образом, изменять свои поверхностные свойства. Образовавшиеся этим путем центры нуклеации должны иметь близкую активность в качестве индуктора гидратообразования.

Кривые выживания для нефти и содержащих нефть дисперсионных сред (СМ-АВ-4 $h$ , СМ-АВ-4\_Т1 $h$ , СМ-АВ-4\_Д $h$ ) расположены близко друг к другу. Относительно кривых  $T_h$  и  $D_h$  они смещены в область более высоких температур. Этот результат показывает, что разные дисперсионные среды замедляют нуклеацию гидрата на поверхности раздела вода – органическая фаза в разной степени. По нашему мнению, наиболее вероятная причина этого – наличие в данной нефти амфифильных компонентов, сорбирующихся на поверхности раздела водной и органической фаз, а также на поверхности имеющихся в системе твердых частиц. Отметим, что сходные идеи касательно механизма действия кинетических ингибиторов высказывались в работе [184]. Сформированные этими компонентами сорбционные слои создают более благоприятные условия для нуклеации гидрата по сравнению с сорбционными слоями, образованными ПАВ Span 80. В пользу этого предположения говорит следующее: (1) близкое по величине смещение и наклон кривых выживания для всех четырех образцов указывает на сходство имеющихся в этих системах центров нуклеации; (2) наличие ярко выраженных и разных особенностей на кривых выживания указывает на формирование центров нуклеации в ходе приготовления эмульсии. Наиболее выраженные особенности имеются на кривых выживания, где

органическая фаза готовилась путем смешения нефти и органического растворителя. В этих условиях можно ожидать усиленного выпадения и денатурации растворенных в нефти тяжелых компонентов и, соответственно, формирования групп однотипных частиц-индукторов гидратообразования с близкой активностью. При простом смешении центров нуклеации из разных источников возникновение такой ситуации маловероятно. Учитывая отсутствие четко выраженных изменений кривых выживания при вариациях поверхности контакта воды и органической фазы можно предположить, что нуклеация гидрата преимущественно происходит не на этой поверхности, а на отдельных активных центрах, концентрация которых невелика.

Отметим еще один фактор, осложняющий интерпретацию полученных в данной работе результатов. Анализ данных по растворимости метана в воде, толуоле и декане показывает, что уменьшение растворимости метана, вызванное снижением давления на 1 МПа, по абсолютной величине несколько больше, чем увеличение растворимости, вызванное снижением температуры на 35°C. Соответственно, изменение температуры и давления в ходе эксперимента приводит к изменению растворимости метана в органической и водной фазах и к появлению градиентов концентраций метана в системе в ходе эксперимента. Оценить степень влияния данного фактора на получаемые результаты практически невозможно. Скорость выравнивания концентраций метана в системе в первую очередь зависит от коэффициента диффузии метана в органической фазе и, следовательно, от ее вязкости. По нашему мнению, близость кривых выживания *СМ-АВ-4h*, *СМ-АВ-4\_Дh* и *СМ-АВ-4\_Т1h*, которые получены с использованием сильно различающихся по вязкости дисперсионных сред, указывает на малую значимость этого фактора. Для более детального понимания этого вопроса требуются дополнительные исследования.

Кривые выживания для нуклеации льда в исследованных водных эмульсиях приведены на рис. 42. По сравнению с кривыми выживания для нуклеации гидрата эти кривые более гладкие, имеют больший (по сравнению с кривыми выживания для гидратов) наклон к оси температур. Температурный интервал кривых не превышает 2.5°C, что заметно меньше по сравнению с кривыми выживания для гидрата метана. В данной серии экспериментов скачки температуры образца, связанные с образованием и разложением гидрата, всегда были значительно меньше по сравнению со скачками температуры, связанными с замерзанием и плавлением льда (рис. 34 и 35). Таким образом, количество образовавшегося на первой стадии эксперимента гидрата было невелико, и мало изменяло количество воды, доступной для образования льда. Анализ полученных данных показывает, что нуклеация льда и гидрата происходит на разных типах частиц.

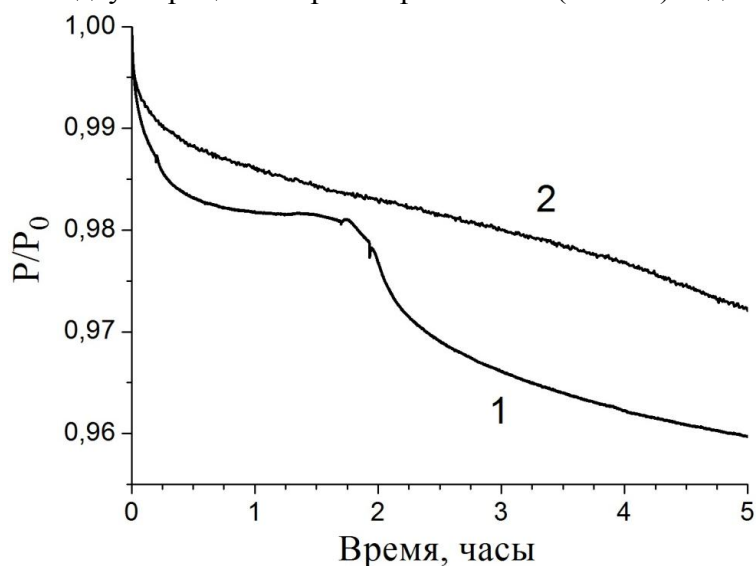
Так, например, в случае нуклеации льда кривые выживания  $D_i$  и  $T_i$  существенно отличаются, тогда как в случае нуклеации гидрата  $D_h$  и  $T_h$  они совпадают. Как и в случае нуклеации гидрата, смешение органических фаз может приводить к некоторой модификации активности центров нуклеации. Так, кривые  $CM-AB-4_i$  и  $T_i$  лежат при более низких температурах, нежели кривая  $CM-AB-4_{T1i}$ . Получение такого результата при простом перераспределении уже имеющихся в используемых реактивах центров нуклеации также маловероятно.

### **Заключение по разделу 3.2**

Таким образом, экспериментальное исследование так называемых кривых выживания (доля образцов, где гидрат (лёд) не образовался к заданному моменту времени или значению переохлаждения) может быть полезным инструментом для исследования нуклеации гидратов (льда) в эмульсиях вода/органическая жидкость. На основании полученных данных сделан вывод, что формирование первого кристалла гидрата или льда на поверхности раздела фаз вода–нефть (органическая жидкость) приводит к быстрому зарастанию капли гидратной оболочкой; на соседние капли процесс распространяется путем вторичной нуклеации. Ограничения на распространение зоны гидратообразования могут быть обусловлены либо особенностями строения данного образца эмульсии, либо израсходованием метана, растворенного в нефти в зоне формирования гидрата. Если объем данной области сравним с общим объемом эмульсии, то на термической кривой проявляется единственный большой эффект с выраженной асимметрией. В случае небольшого объёма зоны формирования гидрата (льда), процесс может проявляться в виде большого количества мелких независимых эффектов. В пределе может возникнуть ситуация, в которой образование гидрата изолировано в пределах одной капли эмульсии, то есть каждая капля становится независимым микрореактором. Впервые было показано, что нуклеация частиц гидрата метана на каплях воды, эмульгированных в органической жидкости, зависит от состава границ раздела органическая фаза–вода, вода–минеральная частица (при наличии в системе минеральных частиц) и может протекать одинаково в различных по химической природе дисперсионных средах при условии модификации этих границ одними и теми же агентами. Наиболее вероятно, что в качестве таких агентов выступают амфифильные компоненты (ПАВ, тяжелые компоненты нефти), способные адсорбироваться на имеющихся в области формирования гидрата минеральных частицах и на поверхности раздела водной и органической фаз.

### 3.3. Кривые газопоглощения при образовании суспензий гидрат метана/нефть из эмульсий вода/нефть

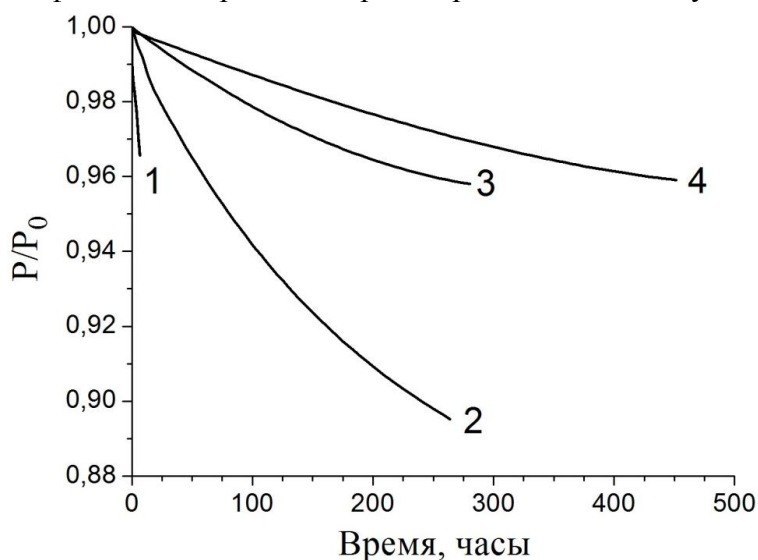
Изучение образования гидрата метана из эмульсий воды в нефтях и декане проводили в автоклаве объёмом 250 мл при стартовом давлении около 7 МПа и температуре +1°C [175]. Помимо этого изучение газопоглощения также было проведено в других условиях: объём автоклава составлял 100 мл, температура и давление – +1°C и 9 МПа соответственно; дисперсионные среды, использованные в данных опытах, приведены в табл. 6. Об образовании гидрата судили по падению давления. Эксперимент продолжался от одного дня до двух месяцев. Содержание воды в эмульсии во всех случаях составляло 50% мас. На рис. 44 приведена зависимость давления в системе от времени в случае эмульсии воды в декане. Кривая, описывающая падение давления, имеет две четко выраженных ступени. В соответствии с доступными литературными данными, падение давления идет за счёт двух процессов: растворение газа (метана) в декане и образование



**Рис. 44.** Кривые газопоглощения при гидратообразовании в системах метан–эмульсия вода/декан (1) и метан–эмульсия вода/нефть ЮТМ (2);  $P_0 \approx 7$  МПа

гидрата метана [115, 185]. Здесь образование гидрата происходит с выраженным индукционным периодом, наблюдающимся после насыщения декана газом. Далее давление резко падает, что также подтверждает наше предположение о наличии механизмов переноса зародышей гидратообразования между каплями эмульсии, т.е. образование гидрата на одной капле инициирует его образование на многих соседних с ней каплях. Таким образом, соответствующие разным стадиям процесса участки кривой разделяются. Рис. 44 и 45 иллюстрируют результаты опытов по образованию гидратов из эмульсий воды в нефтях. Видно, что в случае эмульсии воды в легкой нефти ЮТМ (рис. 44) кривая газопоглощения не имеет качественных различий с кривой для декановой

эмульсии, хотя соответствующая гидратообразованию ступень практически не выражена. Для эмульсий воды в остальных нефтях (рис. 45) кривая падения давления плавная, стадии насыщения нефти газом и гидратообразования не разделены. Оба процесса протекают значительно медленнее, чем для легкой нефти и декана, т.е. по мере увеличения содержания в нефти асфальтосмолопарафиновых веществ, скорость поглощения газа нефтью и скорость гидратообразования из эмульсии резко падают.

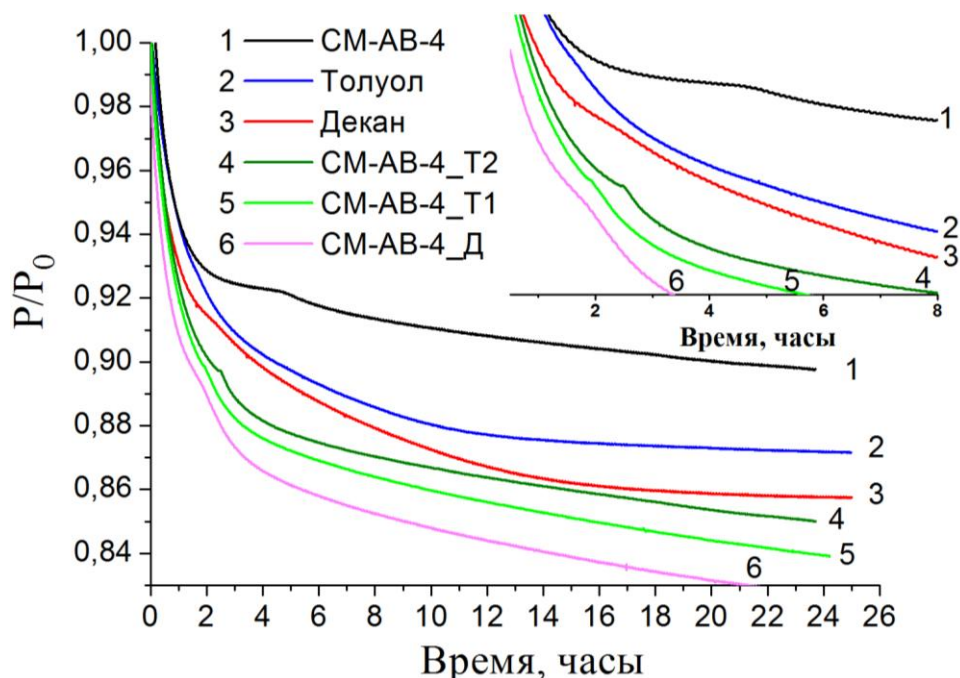


**Рис. 45.** Кривые газопоглощения при гидратообразовании в системах метан–эмульсия вода/нефть ЮТМ (1), ВчМ (2), ГМ (3) и УМ(4);  $P_0 \approx 7$  МПа

В случае с деканом степень превращения воды в гидрат  $\alpha \approx 0.75$  за сутки. Для эмульсии воды в нефти ЮТМ  $\alpha \approx 0.15$  за 1 сутки и  $\alpha \approx 0.9$  за 29 суток. Для эмульсий воды в нефти ВчМ  $\alpha \approx 0.85$  за 24 суток; в нефти ГМ  $\alpha \approx 0.95$  за 72 суток; в нефти УМ  $\alpha \approx 0.3$  за 21 сутки. Существенно меньшее количество гидрата метана, образующееся в эмульсии вода/нефть УМ в одинаковых условиях с другими системами и в течение такого же промежутка времени, по всей вероятности, объясняется замедленной диффузией газа в нефти за счёт её высокой вязкости. Высокой вязкостью эмульсии, приготовленной из нефти ГМ, можно объяснить и более низкую в этом случае скорость образования гидрата по сравнению с эмульсией из нефти ВчМ. Анализируя данные табл. 3, можно предположить, что при невысоких значениях вязкости её влияние на скорость образования гидрата не так значительно. В целом, все исследованные эмульсии демонстрируют четкую тенденцию к уменьшению скорости образования гидрата при увеличении содержания смолисто-асфальтеновых веществ в нефти и увеличении вязкости.

На рис. 46 приведены кривые газопоглощения при проведении подобных экспериментов в другом автоклаве (100 мл объёмом) при начальном давлении 9 МПа. В данном случае в качестве дисперсионных сред были использованы нефть СМ-АВ-4, декан, толуол и разбавленная этими растворителями нефть (табл. 6). Следует отметить, что,

вследствие увеличения начального давления в системе, произошло ускорение всех процессов, а именно: процессы насыщения среды газом и начало образования гидрата для декана и, в особенности, толуола не разделены во времени, а начало гидратообразования практически не выражено и проявляется в изменении наклона кривой газопоглощения; для сред же на основе нефти данная степень прослеживается в более явной форме и, в пределах

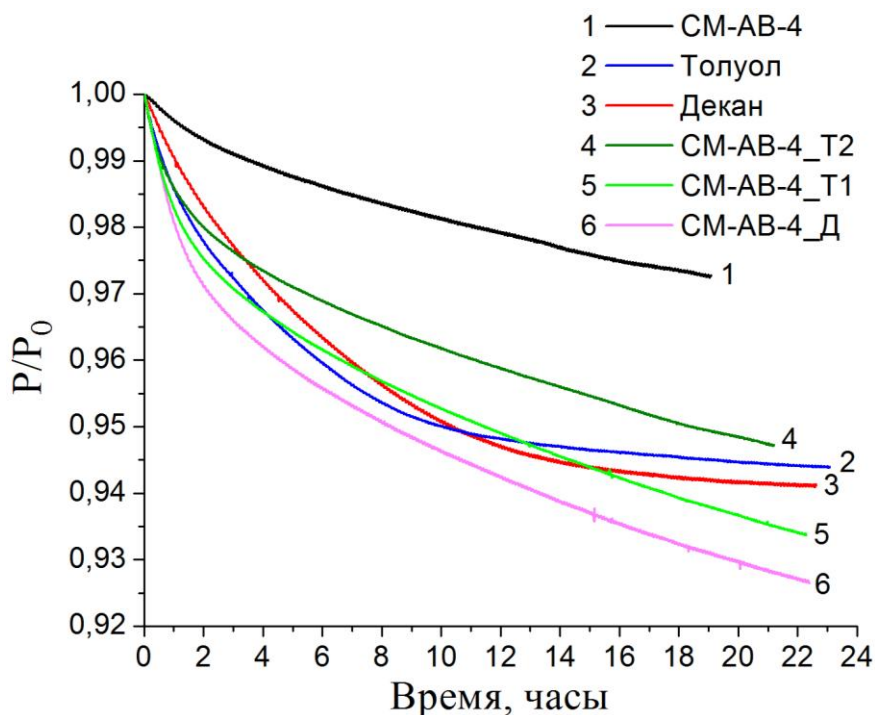


**Рис. 46.** Кривые газопоглощения при образовании гидрата метана из различных эмульсий (типы дисперсионных сред приведены на рисунке);  $P_0 \approx 9$  МПа. На вставке приведен фрагмент, иллюстрирующий индукционные периоды гидратообразования в данных системах

(для неразбавленной нефти), соответствует таковой для декановой эмульсии при начальном давлении 7 МПа (сравните рис. 44 и 46).

На основании рис. 47, на котором представлены те же кривые газопоглощения (рис. 46), нормированные на давление начала гидратообразования (т.е. за стартовое давление процесса принимался момент окончания растворения газа и начала гидратообразования). Давление начала гидратообразования для всех систем оказалось близким и лежало в интервале 7.78-7.98 МПа. По виду кривых можно предположить, что, в случае декана и толуола, здесь также разделены два процесса: быстрый процесс зарастания свободной поверхности вода-декан (толуол) гидратом и дальнейший медленный процесс роста гидрата «внутри» частицы [113-115]. При этом данные участки кривых для декана и толуола расположены практически параллельно, но в случае декана данная стадия более длительная, чем для толуола. Исходя из этого, напрашивается вывод, что дисперсионная среда оказывает влияние на морфологию слоя гидрата, формируемого на поверхности водных капель. Можно утверждать, что поверхностный слой частиц гидрата метана, полученных из эмульсии вода/декан является более рыхлым, чем таковой,

полученный из эмульсии вода/толуол, диффузия метана через который проходит легче, что и обеспечивает более длительный рост на начальной стадии (данное предположение также подтверждается экспериментами по термоволюмометрии; будет рассмотрено ниже



**Рис. 47.** Кривые газопоглощения при образовании гидрата метана из различных эмульсий (типы дисперсионных сред приведены на рисунке), нормированные на давление начала гидратообразования

в разделе 3.4.). Возрастание же степени превращения воды в гидрат при переходе от чистой нефти к нефти, разбавленной толуолом или деканом, можно объяснить возможным частичным высаживанием смолоасфальтеновых и/или парафиновых компонентов данными растворителями, что также может влиять на морфологию формирующегося гидрата. Подобные участки быстрого падения давления прослеживаются во всех случаях, однако, для систем на основе нефти данные участки менее продолжительные, что может быть объяснено израсходованием метана, растворенного в дисперсионной среде, и скорость дальнейшего роста здесь ограничивается диффузией метана из газовой фазы к зоне реакции (граница раздела гидрат/вода–нефть). Поскольку до момента нуклеации первых зародышей концентрация метана в системе значительно превышена по сравнению с равновесным значением (равновесное значение давления при 1°С составляет 2.9 МПа), падение давления, отсчитанное от индукционного периода, может не совпадать с реальным количеством метана, которое пошло на гидратообразование. Действительно, можно предположить, что, поскольку после появления в образце первого закритического зародыша скорость зарастания поверхности водных капель достаточно высока (раздел 3.2.1.), тогда в первый момент скорость роста гидратной пленки может быть выше скорости растворения и диффузии метана в дисперсионной среде и, таким образом, будет



наблюдаться некоторая инерционность системы. В табл. 9 представлены экспериментальные и расчетные значения падения давления и степень превращения воды в гидрат ( $\alpha$ ). Расчет  $\Delta P_{расч}$  производился из предположения, что вся вода переходит в гидрат составом  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и на основе коэффициента  $k$ , представляющего собой произведение  $PV$  для газов, отнесенное к  $PV$  при нормальных условиях [186]:

$$\Delta P_{расч} = \frac{k\nu P_0 V_m}{V} \quad (22)$$

где  $\nu$  – количество вещества метана,  $V_m$  – молярный объём газа,  $V$  – свободный объём системы,  $P_0$  – стандартное значение давления (1 атм);  $\alpha_{эксп}$  было определено по данным термоволюмометрии и более подробно будет рассмотрено в разделе 3.4. Таким образом, по данным табл. 9 можно сказать, что расчет степени превращения воды в гидрат в эмульгированных системах без учета растворимости газа-гидратообразователя в дисперсионной среде даёт лишь приблизительные значения.

Т а б л и ц а 9

Рост гидрата в разных дисперсионных средах

Обозначение среды Параметр	Д	Т	СМ-АВ-4_Д	СМ-АВ-4_Т1	СМ-АВ-4_Т2	СМ-АВ-4
Масса воды, г	5.01	4.96	5.01	5.00	5.00	5.00
$P_0$ , МПа	8.54	8.57	8.63	8.68	8.77	8.92
$P_{инд}$ , МПа	7.83	7.86	7.78	7.83	7.81	7.98
$k$	0.830	0.830	0.831	0.830	0.831	0.827
$\Delta P_{эксп}$ , МПа	0.46	0.44	0.57	0.55	0.41	0.22
$\Delta P_{расч}$ , МПа	0.96	0.95	0.96	0.96	0.96	0.95
$\alpha_{расч}$ , %	47.9	46.3	59.4	57.3	42.7	23.2
$\alpha_{эксп}$ , %	62.5	53.3	71.5	62.1	49.5	26.6

В случае изучения формирования гидрата углекислого газа в проточном реакторе (рис. 23) падение давления в системе было обусловлено не расходом газа на гидратообразование (система проточная и давление  $\text{CO}_2$  на входе поддерживалась постоянным), а закупориванием реакционной зоны гидратной пробкой и, как следствие сужения просвета реакционной трубы, падением давления на выходе (рис. 48). Достижение постоянного давления на выходе при стационарном режиме прокачки указывало на формирование устойчивой гидратной (ледяной) пробки на стенках реактора. Дальнейшим прогревом системы выше  $0^\circ\text{C}$  проверялось предположение формирования именно гидратной, а не ледяной, пробки. После чего систему охлаждали до температуры  $-25^\circ\text{C}$ , сбрасывали остаточное давление и извлекали полученный образец. Такой метод извлечения был предложен на основании неизвестного ранее явления эффективной самоконсервации мелкодисперсных частиц гидратов в нефтях (раздел 3.4.). На рис. 49

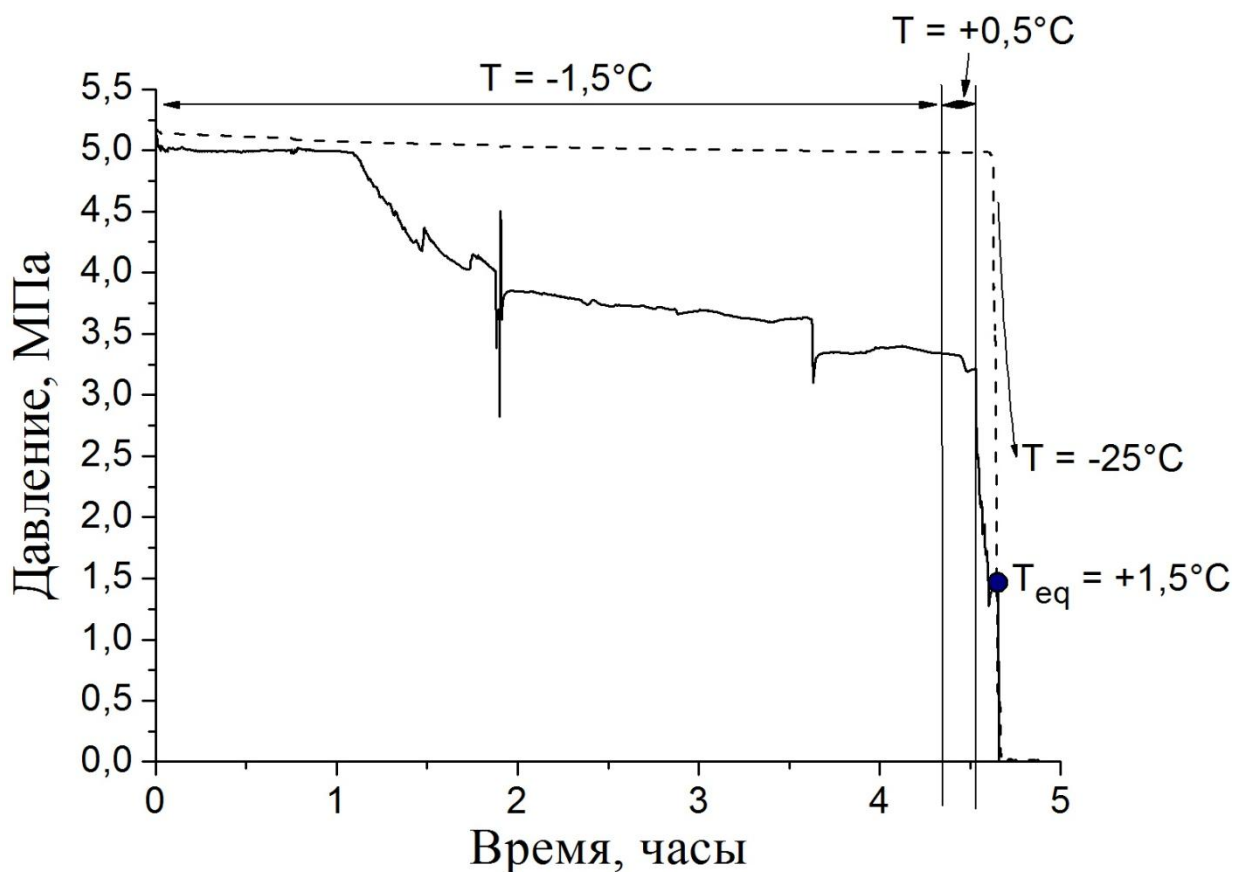
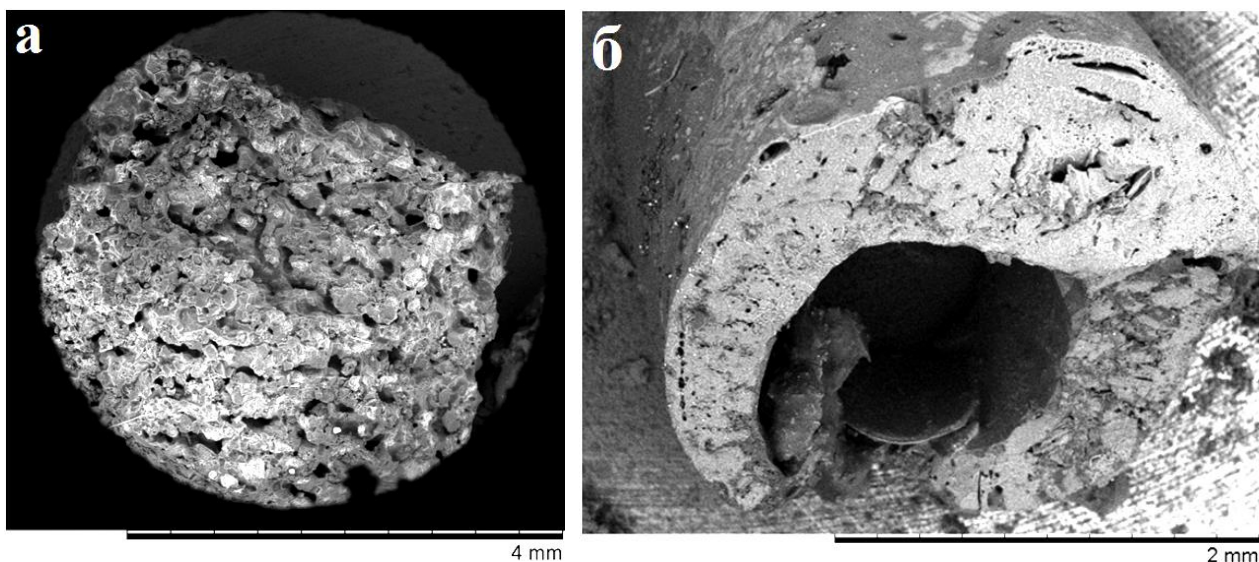


Рис. 48. Кривые давления на входе в реактор (пунктирная линия) и падения давления на выходе (сплошная линия) при образовании гидратной пробки ( $\text{CO}_2$ ) из эмульсии вода/нефть РМ

представлены микрофотографии замороженных образцов полученных пробок. Как видно, морфология полученных образцов значительно различается: в одном случае (рис. 49 (а)) пробка представляет собой пористый агломерат, в другом (рис. 49 (б)) – более компактный образец с отверстием практически в центре. Поскольку в используемом реакторе имеется сужение (ступенька), то процесс формирования пробки локализован именно в этой области. Наиболее вероятный механизм образования пробок с ажурной структурой (рис. 49 (а)) заключается в следующем: первичные частицы гидрата задерживаются на ступеньке, после чего столкновения других гидратных частиц с ними приводит к их агломерации и постепенному сужению просвета реакционной трубы. Образование же компактного образца (рис. 49 (б)) можно объяснить тем, что в данном случае происходят столкновения капель воды с гидратными частицами и их слияние, после чего поверхностный слой воды также переходит в гидратное состояние. По-видимому, тип механизма зависит от скорости прокачивания эмульсии через реактор.



*Рис. 49.* Микрофотографии замороженных образцов пробок гидрат  $\text{CO}_2$ /нефть РМ

### **Заключение по разделу 3.3**

Увеличение содержания в нефти смолисто-асфальтовых веществ и парафинов приводит к уменьшению скорости гидратообразования из соответствующей эмульсии. Наиболее вероятно, что наблюдаемые закономерности связаны с ограничением диффузии метана к поверхности воды. Однако, скорость и продолжительность роста гидрата на разных стадиях значительно различается в зависимости от вида дисперсионной среды. Наиболее вероятно, что состав среды влияет на морфологию формирующегося на поверхности водных капель слоя гидрата, что может облегчать (затруднять) диффузию газа через гидратную корку к свободной воде.

С целью определения компонентов нефти (в дальнейшей работе), сорбирующихся на поверхности гидратных частиц, была разработана методика получения гидрата из водонефтяной эмульсии в проточном реакторе и его извлечения.

## **3.4. Исследование процессов происходящих при разложении суспензий гидрата в нефтях при температурах ниже $0^\circ\text{C}$**

### **3.4.1. Разложение замороженных суспензий гидрат метана/нефть**

Результаты большинства проведенных нами экспериментов сведены в табл. 10 и 11 и описаны в наших работах [187-189]. Основная часть экспериментов производилась по следующей схеме: (1) наработка гидрата, (2) извлечение закаленного образца из аппарата, (3) изучение зависимости объема выделившегося из образца газа от температуры образца

Данные по термоволюмометрии образцов и их некоторые характеристики

Обозначение среды	№ <sup>1</sup>	$t^2$ , дни	$S^3$ , мм	$\alpha^4$	$V_1$ , мл/Г <sup>5</sup>	$V_2$ , мл/Г <sup>5</sup>	$V_3$ , мл/Г <sup>5</sup>
Декан	1/1	1	< 0.5	0.75	-	81.2	-
	2/1	1	< 0.5	0.58	-	63.3	-
	2/2	1	≈ 3	0.67	-	72.8	-
Толуол	1/1	1	< 0.5	0.22	3.3	24	-
	1/2	1	≈ 3	0.21	3.4	23.2	-
	2/1	1	≈ 3	0.50	4.7	54.8	-
	2/2	1	≈ 3	0.57	5.1	61.5	-
ЮТМ	1/1	1	< 0.5	0.15	6	13.5	2.4
	1/2	1	< 0.5	0.19	2.5	10	10
	1/3	1	< 0.5	0.13	2	9.2	4
	2/1	29	≈ 2	0.90	6.2	0.7	94.3
ВчМ	1/1	24	< 0.5	0.67	6.8	32	38
	1/2	24	≈ 2	0.99	9.7	3.6	107.1
	2/1 <sup>6</sup>	169	< 0.5	0.71	-	49.9	23.8
	2/2 <sup>6</sup>	169	< 0.5	0.72	-	45.2	30.2
	2/3 <sup>6</sup>	169	< 0.5	0.55	-	21.2	35.5
	2/4 <sup>6</sup>	169	< 0.5	0.09	-	6.7	2.9
ГМ	1/1	72	< 0.25	0.85	4.6	46	41.9
	1/2	72	0.25 - 0.5	0.96	7.1	19.8	84.6
	1/3	72	0.5 – 1	0.98	8.6	14.6	92.1
	1/4	72	1 – 2	0.99	8.6	6.2	103.2
	1/5	72	2 – 3	0.97	8.9	4.8	101.4
	1/6	72	≈ 3	0.9	9	2.4	91.6
	1/7	72	≈ 2	0.94	9	2.8	95.1
УМ	1/1	21	< 0.5	0.26	2.9	21	5.8
	1/2	21	≈ 3	0.39	-	15	25.2
Декан-АСПО	1/1	59	≈ 4	0.99	6.4	6.4	104
СМ-АВ-4_Д	1/1	1	≈ 3	0.67	13.4	25.4	47.9
	1/2	1	≈ 3	0.76	14.8	28.4	53.8
СМ-АВ-4_Т1	1/1	1	≈ 3	0.60	15.0	4.8	60.9
	1/2	1	≈ 3	0.64	9.5	5.5	64.1
СМ-АВ-4_Т2	1/1	1	≈ 3	0.48	10.0	2.9	49.7
	1/2	1	≈ 3	0.50	7.8	5.7	49.8
СМ-АВ-4	1/1	1	≈ 3	0.24	10.0	3.2	23.7
	1/2	1	≈ 3	0.30	9.9	3.8	30.0

Примечание.

<sup>1</sup> Номер эксперимента в формате N/M. N – номер синтеза, M – номер эксперимента с образцом из данного синтеза.

<sup>2</sup> Время синтеза.

<sup>3</sup> Размер частиц суспензии в образце для термоволюмометрии.

<sup>4</sup>  $\alpha$  – степень превращения воды в гидрат (определена по данным термоволюмометрии).

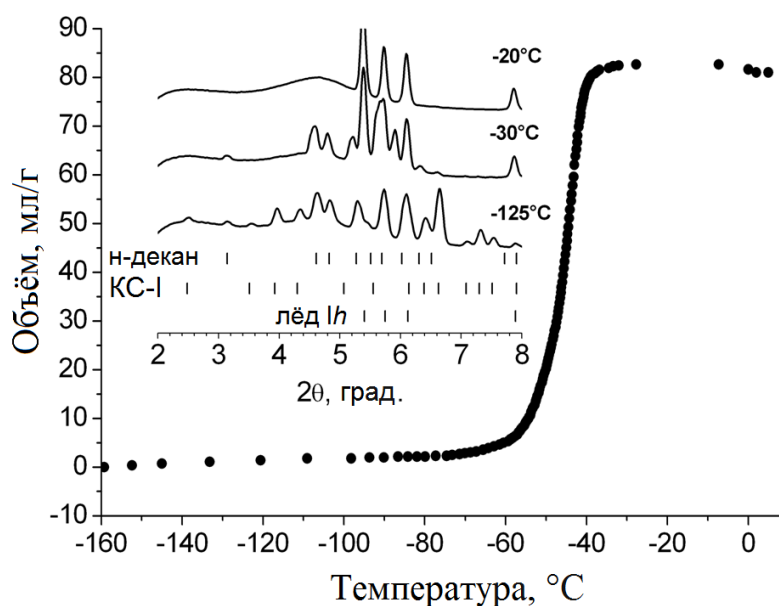
<sup>5</sup> Объём метана, выделившегося на стадиях (1), (2) и (3) соответственно.

<sup>6</sup> Данные образцы были извлечены из автоклава при атмосферном давлении и  $T = -20^\circ\text{C}$

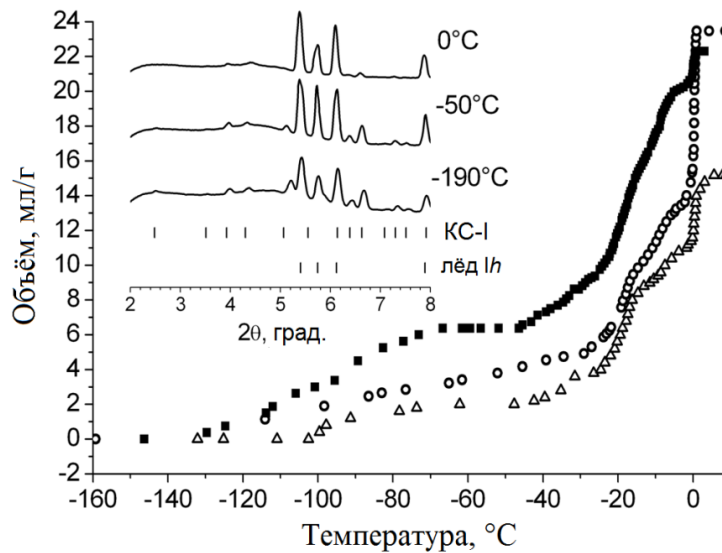
и (4) дифракционные исследования образца при разных температурах. В первых экспериментах в качестве дисперсионной среды был взят декан как модельная углеводородная система. Образование гидрата в этом случае оказалось наиболее быстрым,

за сутки в гидрат превратилось около 75% воды. Кривая зависимости объема выделившегося из образца газа от температуры образца (далее – кривая газовой выделенности) практически соответствовала кривым, получаемым для чистого гидрата метана (рис. 50). Разложение гидрата происходило в интервале температур  $-70$  –  $-30^{\circ}\text{C}$ , причем основная часть газа выделялась в температурном интервале  $-60$  –  $-45^{\circ}\text{C}$ . Как известно, равновесная температура разложения гидрата метана  $-80^{\circ}\text{C}$ . Отклонение наблюдаемых температур разложения от равновесных связано с запаздыванием роста температуры непосредственно в образце от измерявшейся температуры стенки держателя образца, торможением процесса разложения гидрата образующимся при этом льдом и влиянием дисперсионной среды. Полученные порошковые дифрактограммы показывали наличие в системе трех фаз: гидрат КС-I, ожидаемый для гидрата метана, лёд Ih и твердый декан (рис. 50), причем дифракционные пики гидрата метана исчезали при температурах ниже  $-40^{\circ}\text{C}$ . Гидрат полностью разлагался до момента плавления декана.

Кривые газовой выделенности для суспензий гидрата во всех рассматриваемых нефтях имели сходные особенности и будут рассматриваться совместно (рис. 51-53).

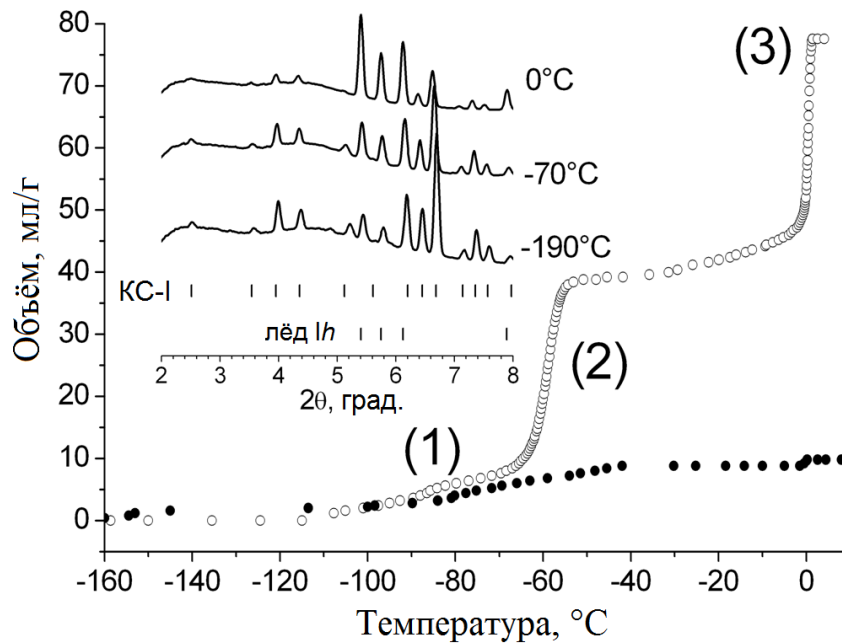


**Рис. 50.** Кривая термоволюмометрии и порошковые дифрактограммы суспензии гидрат метана/декан (эксперимент 1/1);  $\lambda = 0.3685 \text{ \AA}$



**Рис. 51.** Кривые термоволюмометрии и порошковые дифрактограммы суспензии гидрат метана/нефть ЮТМ (эксперименты 1/1, 1/2 и 1/3);  $\lambda = 0.3685 \text{ \AA}$ .

Газовыделение здесь проходило в 3 этапа (далее обозначаются как (1), (2) и (3); рис. 52), соответствующие объёмы газа  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  приведены в табл. 10. Отметим, что отношение величин скачков объема для этапов (2) и (3) варьировалось в широком диапазоне.



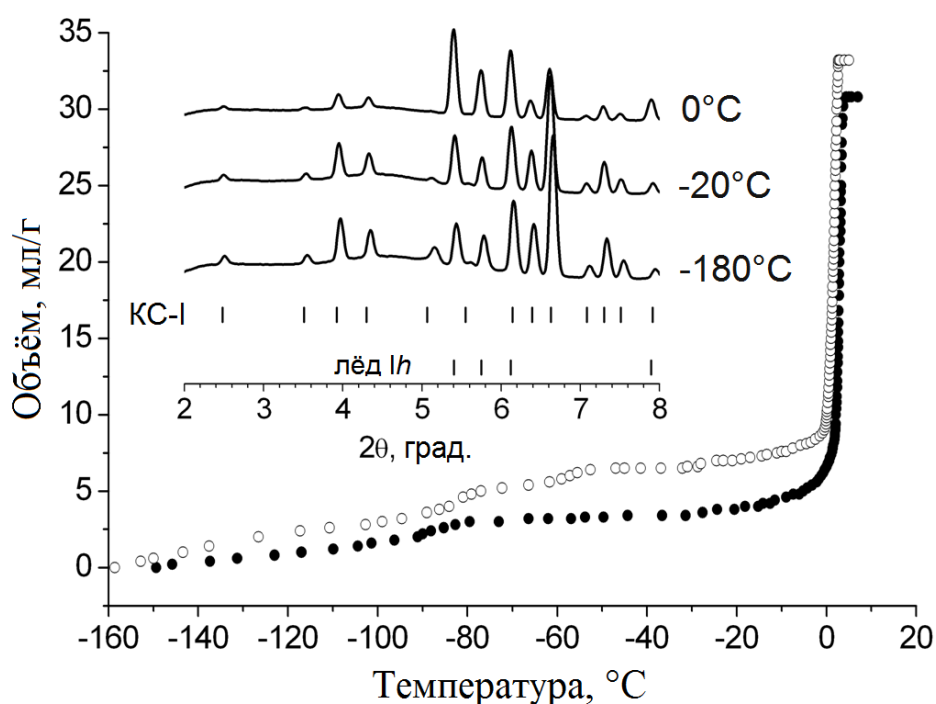
**Рис. 52.** Порошковые дифрактограммы суспензии гидрат метана/нефть ВчМ и сравнение кривых термоволюмометрии, полученных в эксперименте 1/1 (○) и в «холостом» эксперименте с эмульсией вода/нефть ВчМ, насыщенной метаном в условиях, исключающих гидратообразование (●). (1), (2) и (3) соответствуют разным стадиям газовыделения (смотрите текст);  $\lambda = 0.3685 \text{ \AA}$ .

По данным порошковой дифракции (рис. 51 – 53), этап (2) соответствовал частичному разложению гидрата метана, этап (3) – его полному разложению. Никаких других фаз в системе не обнаруживалось. Учитывая, что этап (3) проявлялся как быстрое разложение гидрата при температуре около  $0^\circ\text{C}$ , мы посчитали логичным приписать его разложению

гидрата метана, подвергшегося самоконсервации на этапе (2). Представляется существенным, что вид кривых газовыделения никак не зависел от температуры плавления самой нефти (сравните данные табл. 3 и рис. 51-53). Анализ полученных результатов показал, что стадия (2) разложения гидрата всегда проявляется в тех случаях, если взятый для эксперимента исходный кусок замороженной суспензии гидрата в нефти растирается. Если для эксперимента брался кусок суспензии с характерным размером порядка 2 мм и более, стадия (2) практически не проявлялась (рис. 53, 58.). Более детальное обсуждение этого факта будет дано ниже. Следует отметить, что для растертых образцов нефтей ВчМ, ГМ и УМ стадии (2) и (3) четко разделялись и ложились в относительно узкие температурные интервалы (рис. 52, 58, табл. 10), тогда как в случае нефти ЮТМ для образцов 1/1, 1/2 и 1/3 (рис. 51) стадия (2) сильно размазывалась и фактически сливалась со стадией (3).

Для объяснения процессов, происходящих на стадии (1) мы выполнили контрольные опыты с раствором метана в водонефтяной эмульсии, но без образования гидрата (насыщение нефти проводилось при 7 МПа и 10°C в течение 7 ч). Как оказалось, стадия (1) проявляется и в этом случае (рис. 52). Мы предполагаем, что эта стадия соответствует распаду пересыщенного твердого раствора метана в нефти. Действительно, после окончания наработки гидрата, находящаяся в ячейке нефть содержит метан в количествах, соответствующих насыщенному при давлении эксперимента раствору (не менее 6 МПа). Далее этот раствор охлаждается до температуры жидкого азота, что приводит к появлению закаленной стеклообразной фазы перенасыщенной метаном замороженной нефти. При отогреве этой стеклообразной фазы и происходит выделение избыточного метана в температурном интервале -120 – -80°C.

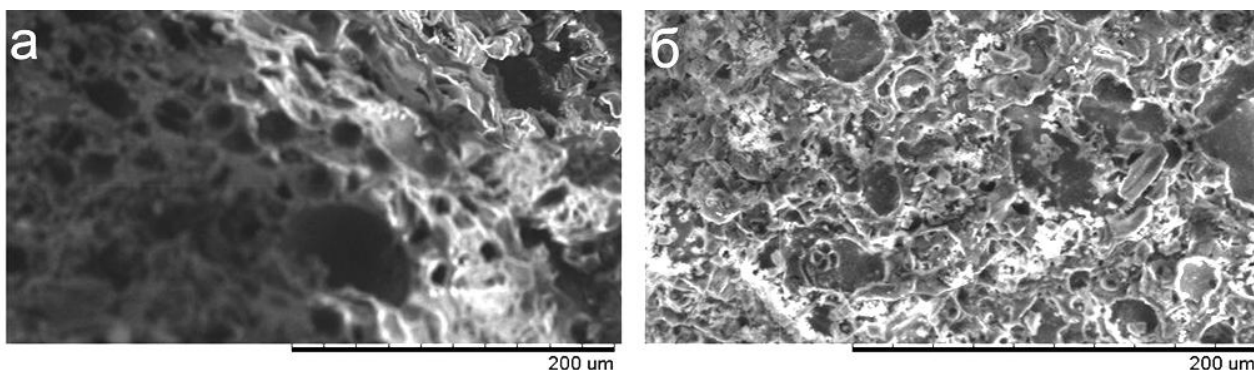
Таким образом, результаты исследования кривых газовыделения замороженных образцов суспензий гидрата метана в нефтях и рентгенографическое исследование этих суспензий показали, что некоторая часть гидрата в этих суспензиях может подвергаться самоконсервации. При этом доля подвергшегося самоконсервации гидрата зависит от размера взятых для проведения экспериментов частиц суспензии. Первостепенный интерес представляет размер частиц газового гидрата (вернее, учитывая неполное превращение воды в гидрат, смеси льда и гидрата) в исследовавшихся в наших экспериментах суспензиях. Прежде всего отметим, что при визуальном осмотре и



**Рис. 53.** Кривые термоволунометрии суспензий гидрат метана/нефть ЮТМ (эксперимент 2/1) (●) и гидрат метана/нефть ВчМ (эксперимент 1/2) (○); размер частиц суспензий составлял порядка 1-2 мм. Во вставке приведены порошковые дифрактограммы частицы (1 мм) гидрат метана/нефть ВчМ  $\lambda = 0.3685 \text{ \AA}$

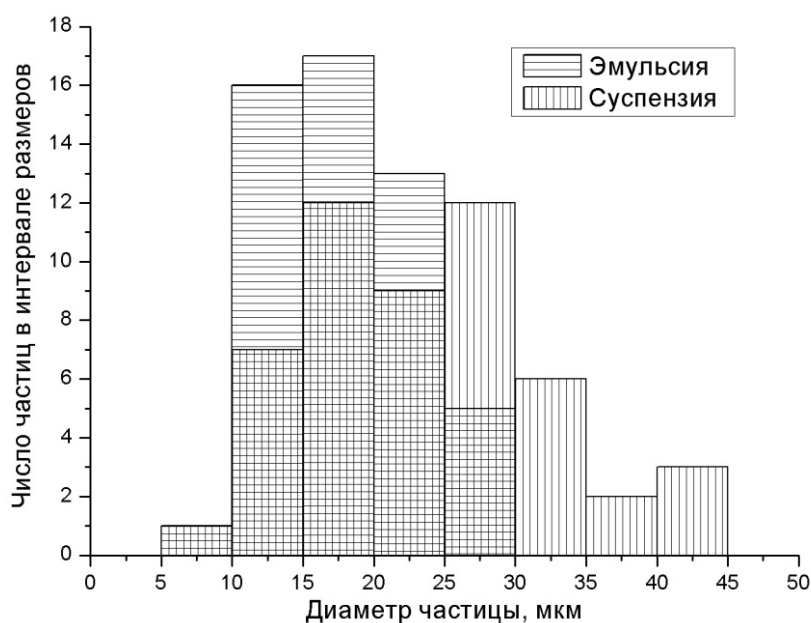
разминании кусков замороженной суспензии мы практически не обнаруживали крупных кусков льда (гидрата), суспензия казалась однородной. При прогревании кусков образца (гидрат метана/нефть ВчМ, 3-4 мм) на воздухе было видно, что по консистенции он напоминает густой гель, с определенного момента наблюдалось выделение с поверхности мельчайших пузырьков газа. Размер капель эмульсий, использовавшихся для приготовления суспензий гидрата в нефтях, определялся измерением размеров капель на микрофотографиях тонких слоев эмульсии. Полученные данные приведены в табл. 3 и в приложении 1. Согласно данным [115, 161], при образовании гидрата из эмульсий воды в нефти размер образующихся частиц гидрата близок к размеру капель воды в исходных эмульсиях. Чтобы проверить, соответствует ли это действительности в нашем случае, мы сравнили полученные на электронном микроскопе фотографии замороженной эмульсии воды в нефти ВчМ, и полученной из нее гидратной суспензии. Типичные снимки показаны на рис. 54. После проведения микроскопических исследований было показано,





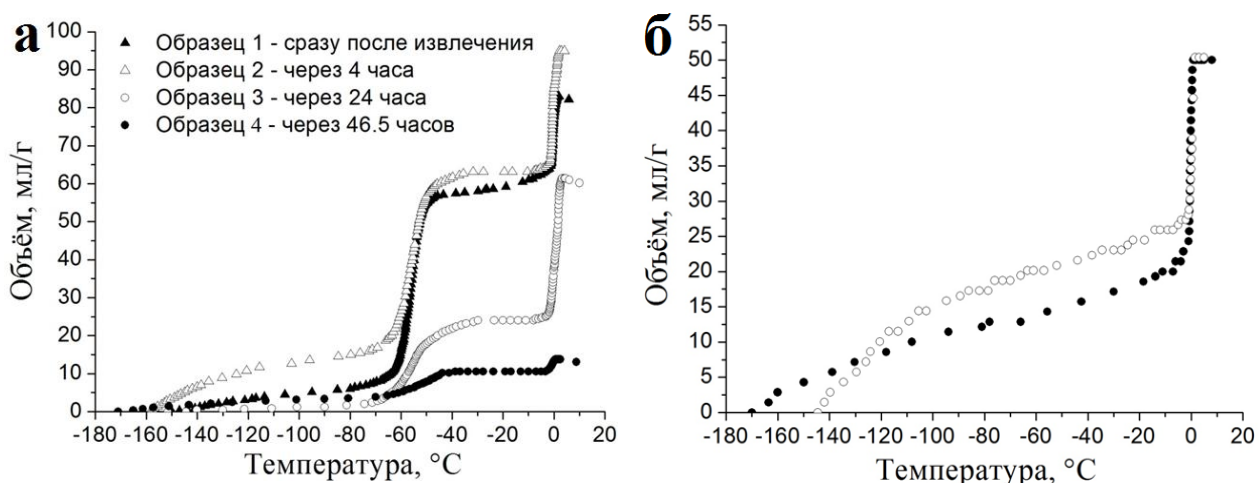
**Рис. 54.** Микрофотография замороженного образца эмульсии вода/нефть ВчМ (а); микрофотография замороженного образца суспензии гидрат метана/нефть ВчМ (б)

что наблюдаемый размер частиц гидрата метана, диспергированных в нефти, не превышает 50 мкм. На основании полученных данных была построена гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 55), из которого определили средние размеры частиц:  $24 \pm 18$  мкм для суспензии и  $18 \pm 10$  мкм для эмульсии. На основании этих данных мы заключили, что размер частиц льдогидратных агломератов в исследовавшихся нами образцах суспензий близок к размеру частиц воды в исходных эмульсиях, что согласуется с данными работы [161].



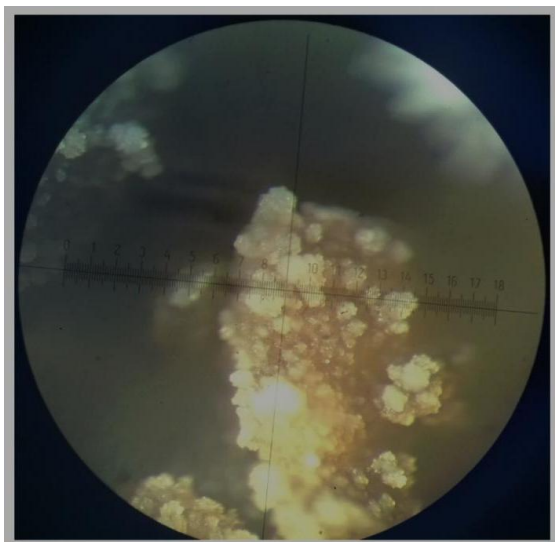
**Рис. 55.** Распределение частиц гидрата (воды) по размерам в нефти ВчМ

Помимо этого мы сделали попытку отмыть охлажденный до  $-20^{\circ}\text{C}$  образец суспензии гидрат метана/нефть ВчМ от матрицы нефти. С этой целью предварительно нами было показана принципиальная возможность проведения данного эксперимента без значительного разложения гидрата. По данным рис. 56 (а) и табл. 10 видно, что за первые 4 часа после сброса давления при этой температуре с гидратом не происходит никаких изменений (газосодержание образца остается практически неизменным).



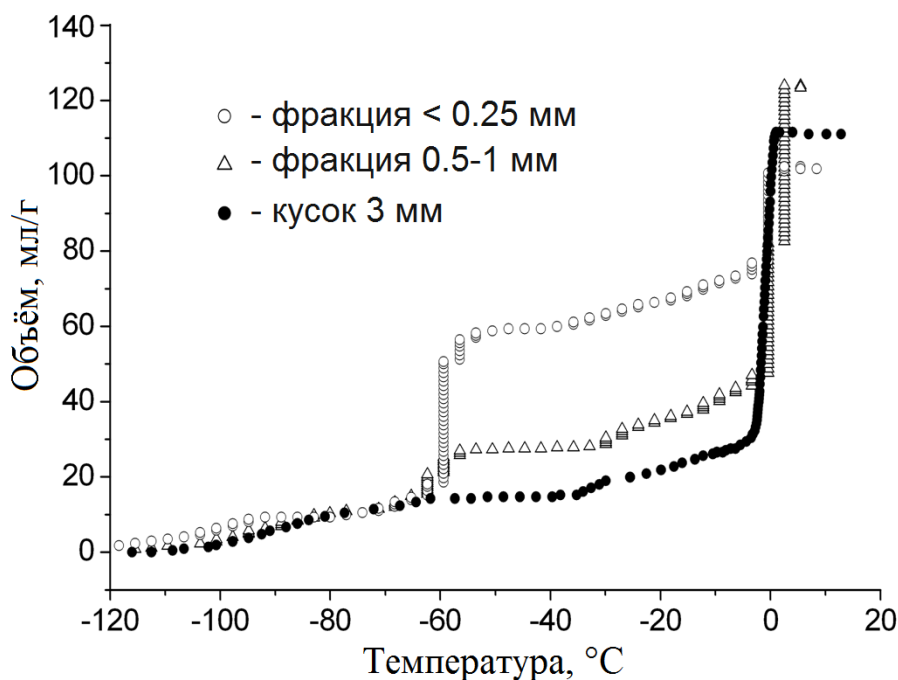
**Рис. 56.** Кривые термоволюмометрии суспензии гидрат метана/нефть ВчМ (а) (эксперименты 2/1 – 2/4), отражающие газосодержание образца от времени его выдерживания при  $-20^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении; кривые термоволюмометрии гидрата метана, отмытого от нефти ВчМ (б)

В процессе отмывки суспензия разбавлялась охлажденным до  $-20^{\circ}\text{C}$  пентаном (все операции производились при этой же температуре), полученная смесь центрифугировалась и жидкость сливалась. Процедуру повторяли 3 раза; вся процедура занимала около 30 мин. Необходимый объем пентана составлял примерно пять объемов суспензии. В итоге были получены грязно-белые кусочки с зернистой структурой и мелкодисперсный порошок льдо-гидратной смеси (по приблизительным оценкам содержание в полученном образце гидрата составляет около 15% масс.). В обоих случаях из образца интенсивно выделялся газ при отогревании (рис. 56 (б)). Полученные таким образом кусочки при рассмотрении под оптическим микроскопом оказались агломератами, которые состояли из многочисленных отдельных частиц с характерными размерами 40-70 мкм (рис. 57). Можно предположить, что мы получили агломераты гидратных частиц с морфологией, подобной таковой для гидратных пробок, которые могут формироваться в трубопроводах при транспортировке соответствующих нефтей. Образование такого рода агломератов объясняется частичным разложением гидрата метана в течение процедуры отмывки. Также в отмытом образце присутствовало несколько каплеобразных кусков с характерным размером 1-3 мм, при таянии газ из них практически не выделялся. Из литературных данных и нашего собственного опыта известно, что при разложении гидратной суспензии водная эмульсия не восстанавливается, а происходит расслоение образца на водный и нефтяной слои. Можно предположить, что наблюдавшиеся нами куски были льдом, образовавшимся при частичном разложении гидрата в суспензии. Можно сделать вывод, что при визуальном осмотре суспензии мы не обнаружили признаков значительной агломерации гидратных частиц.



**Рис. 57.** Микрфотография замороженного образца льдо-гидратных агломератов, отмытых от матрицы нефти (ВчМ). Длина шкалы на фотографии соответствует 120 мкм

Чтобы прояснить вопрос о влиянии размера частиц замороженной суспензии на степень самоконсервации гидрата в этой суспензии, мы исследовали кривые газовыделения для образцов суспензии с частицами различных размеров. Полученные данные представлены на рис. 58 и в табл. 11. Гидрат метана, диспергированный в нефти



**Рис. 58.** Кривые термоволюмометрии разных фракций суспензии гидрат метана/нефть ГМ (эксперименты 1/1, 1/3 и 1/6). Для ясности представлены только 3 из 6 экспериментов

ГМ был распределён на фракции по размерам частиц (дробление суспензии и просеивание проводилось в жидком азоте), размеры частиц в каждой фракции представлены в табл. 10 и 11. Кривые газовыделения для растертого (частицы <0.25 мм) образца демонстрировали типичные ступени (2) и (3) (сравните рис. 52 и 58). По мере увеличения

**Расчетная толщина слоя суспензии гидрат метана/нефть ГМ,  
где произошло разложение (образцы 1/1 – 1/6)**

$S^1$ , мм	$\alpha^2$	$\Delta r$ , мм <sup>3</sup>	$\Delta a$ , мм <sup>3</sup>
< 0.25	0.48	0.033	0.046
0.25 – 0.5	0.81	0.025	0.036
0.5 – 1	0.86	0.035	0.051
1 – 2	0.94	0.028	0.040
2 – 3	0.96	0.034	0.047
≈ 3	0.97	0.035	0.049

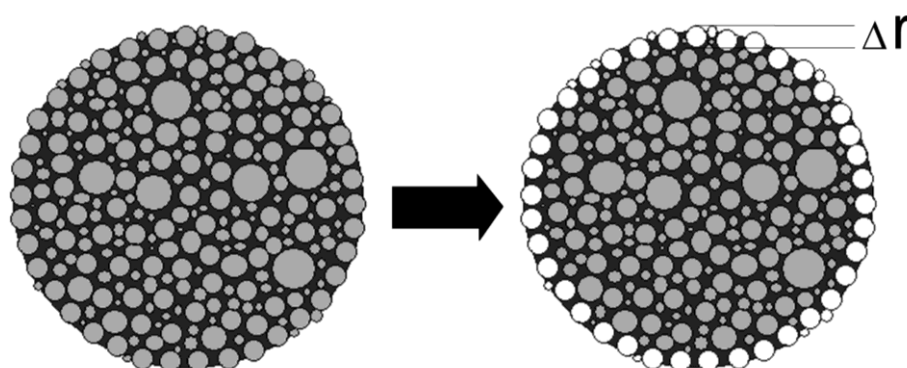
*Примечание.* <sup>1</sup> Размер частиц суспензии в образце для термоволюмометрии.

<sup>2</sup>  $\alpha$  – часть гидрата, подвергшегося самоконсервации в данных экспериментах.

<sup>3</sup>  $\Delta r$ ,  $\Delta a$  – толщина разложившегося слоя для в предположении сферических и кубических частиц суспензии соответственно.

размеров частиц суспензии, доля выделяющегося на стадии (3) газа росла, соответственно уменьшалась доля газа, выделяющегося на стадии (2). Для кусков суспензии с размером более 1 мм стадия (2) проявлялась крайне слабо. Для каждой фракции мы определили долю законсервированного гидрата (табл. 11).

Предположим, что (1) частицы гидрата в суспензии распределены равномерно, (2) частицы суспензии либо сферические, либо кубические и (3) разложение гидрата в частице суспензии происходит по закону «сжимающейся сферы», т.е. первыми разлагаются частицы, находящиеся вблизи поверхности частиц суспензии, последними – в середине частиц суспензии. В этом случае для каждой фракции частиц суспензии можно рассчитать толщины поверхностного слоя, в котором гидрат полностью разложился. Мы будем обозначать эти толщины как  $\Delta r$  для сферических частиц суспензии и  $\Delta a$  для кубических частиц суспензии. Результаты представлены в табл. 11 и схематично на рис. 59. Видно, что толщина разложившегося слоя близка к характерному размеру частиц



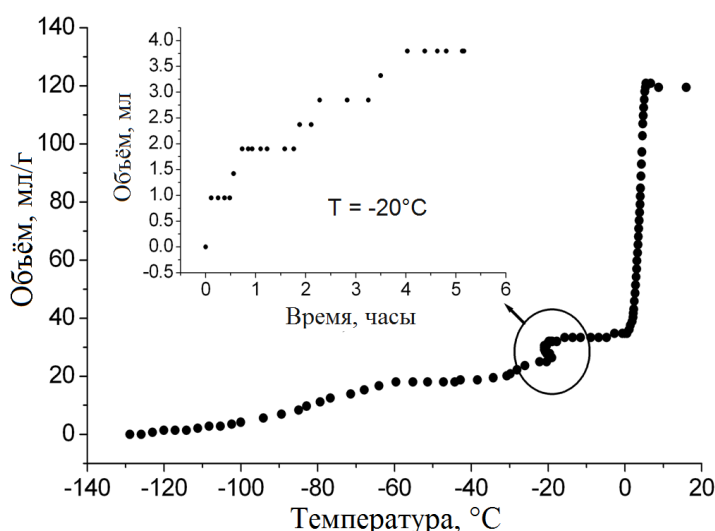
**Рис. 59.** Схематическое представление процесса разложения суспензий гидрат метана/нефть.

*Чёрным отмечена нефть, серым – гидрат метана, белым – лёд.*

*$\Delta r$  – толщина слоя, в котором гидрат метана перешел в лёд*

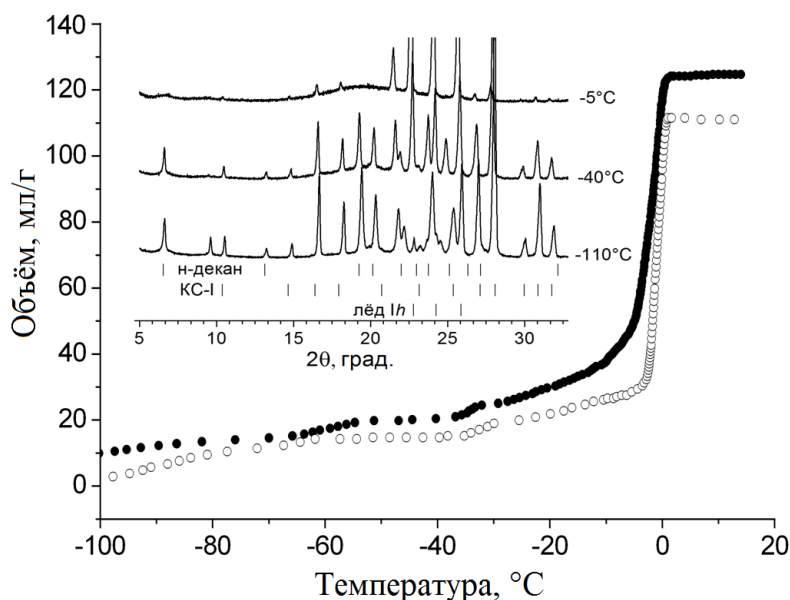
гидрата в суспензии. В соответствии с представленной схемой мы предполагаем, что в проведенных экспериментах на стадии (2) разлагались только частицы гидрата, непосредственно соприкасавшиеся с поверхностью частиц суспензии, т.е. с атмосферой. Частицы гидрата, полностью погруженные в нефтяную матрицу подвергались самоконсервации.

Как показано при исследовании кривых газовыделения, для всех нефтей выделение газа из монолитных замерзших образцов гидрата метана с характерным размером несколько миллиметров происходит около 0°C. В этих экспериментах образец непрерывно нагревался со скоростью 0.5-1°C/мин. Несомненный интерес представляют данные о скорости потери газа такими образцами при постоянной температуре. Был проведен эксперимент, при котором опыт по термоволюмометрии с образцом суспензии гидрат метана/нефть ГМ с характерным размером частиц суспензии 2 мм прерывался при -20°C. Выдерживание образца при -20°C в течение 5 часов (рис. 60) привело к потере только около 4% от содержащегося газа, оставшийся газ выделился на финальной стадии эксперимента при 0°C. Сравним наши результаты с данными по самоконсервации обычного гидрата [79]. В их случае газопотери образцом (гранулы гидрата природного газа диаметром около 20 мм) при -20°C составляли около 10% за такое же время, после чего становились незначительными. Если предположить, что потери газа обеспечены разложением поверхностного слоя гидрата и распределение его по объёму частицы суспензии равномерное, то, при размере частиц 20 мм, газопотери уменьшились бы в  $(3/20)^3 = 0.003$  раза и составили бы менее 0.05%.



**Рис. 60.** Разложение суспензии гидрат метана/нефть ГМ (эксперимент 1/7).  
Нагревание было прервано при -20°C, и образец выдерживался при данной температуре в течение 5 часов.  
Зависимость объёма газа, выделившегося на данной стадии, от времени представлена на вставке

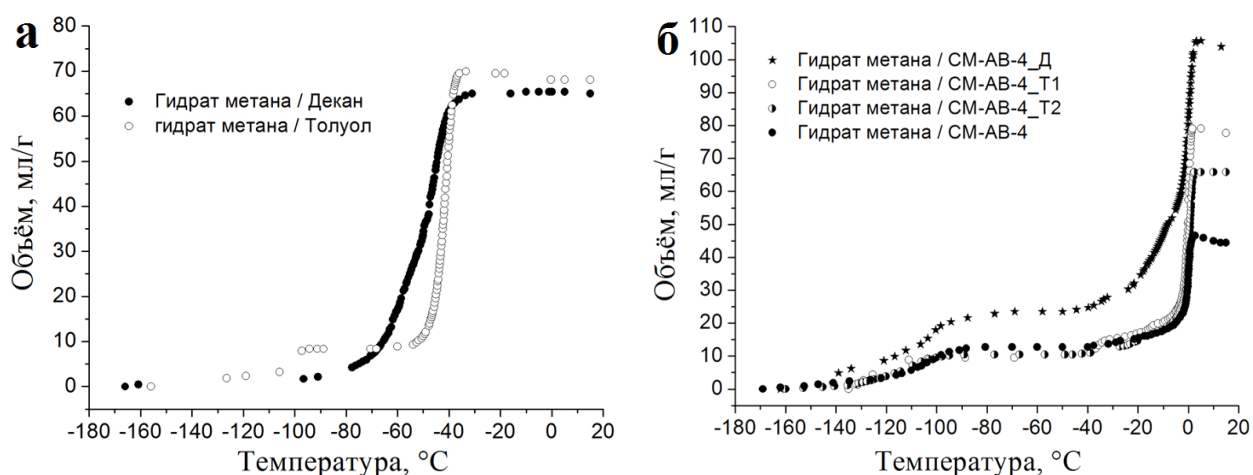
Самоконсервация диспергированных в нефти гидратных частиц с характерным размером менее 50 мкм несомненно вызвана льдом (разложение происходит при 0°C). Поскольку в обычных условиях самоконсервации частиц столь малого размера не происходит (по крайней мере, нам неизвестна информация такого рода) [71], причиной самоконсервации здесь является наличие нефтяной матрицы, в которую погружены частицы гидрата. Хорошо известно, что эмульсии вода/нефть стабилизируются такими компонентами нефти, как асфальтены, смолы и парафины [98, 108, 182]. Поверхность гидрата также может адсорбировать компоненты нефти [99, 108, 109, 111, 112]. Таким образом, фактором, влияющим на самоконсервацию, могут являться (1) наличие на поверхности частиц гидрата сорбированного слоя тяжелых гидрофобно-гидрофильных компонентов нефти (асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты и т.д.) и (2) наличие стеклообразной матрицы – охлажденной нефти. Мы провели опыты с модельной нефтью, полученной при растворении образца АСПО нефти Иреляхского месторождения в декане. Количество АСПО здесь было выбрано таким образом, чтобы обеспечить содержание асфальтенов и смол, равное таковому для нефти ГМ. Методика приготовления образца здесь ничем не отличалась от использованной при работе с нефтями. Результат анализа полученного таким образом образца представлен на рис. 61. Хорошо видно сходство в характере разложения образцов гидрата метана, распределённого в модельной и реальной



**Рис. 61.** Кривая термоволюмометрии (●) и порошковые дифрактограммы суспензии гидрат метана/декан-АСПО (эксперимент 1/1);  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Для сравнения представлена кривая разложения суспензии гидрат метана/нефть ГМ (эксперимент 1/6; ○)

дисперсионных средах (раствор АСПО в декане и нефть ГМ соответственно), до -40°C, после чего гидрат в модельной системе начинает разлагаться, но при этом часть его сохраняется до 0°C. Эти данные хорошо подтверждаются порошковой рентгеновской

дифрактометрией. В образце были определены фазы *n*-декана, гидрата метана КС-I и льда Ih. Также во всех интервалах температур на 21.6° и при -110°С на 9.6° были обнаружены достаточно сильные дифракционные пики, которые не соотносятся с фазами, известными для этой системы. Возможно, что это смешанный кристалл какого-либо компонента АСПО с деканом. По нашему мнению, результаты данного эксперимента и эксперимента по отмывке гидрата от нефти указывают, что эффективная самоконсервация мелких частиц гидрата в первую очередь обеспечивается наличием на поверхности частиц гидрата сорбированного слоя тяжелых гидрофобно-гидрофильных компонентов нефти. Следует отметить, что недавно была продемонстрирована возможность управлять процессом самоконсервации газовых гидратов, выбрав соответствующую вмещающую среду [190]. В приведенной работе в качестве вмещающей среды были использованы твердые гидрофобные и гидрофильные шарики. Наши же были проведены эксперименты по изучению влияния жидкой дисперсионной среды на процесс разложения гидрата метана. Полученные результаты представлены на рис. 62.

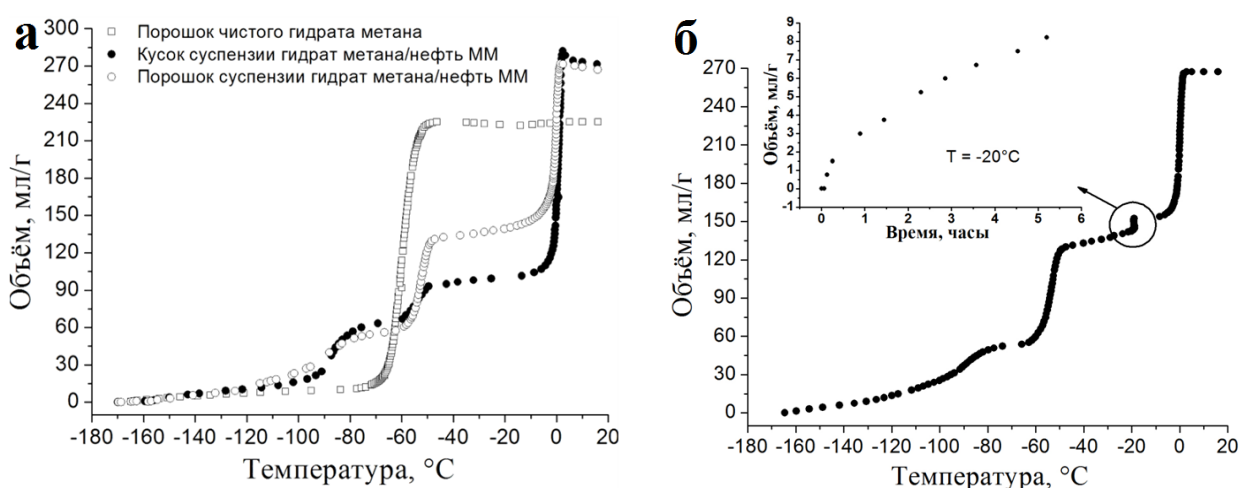


**Рис. 62.** Разложение гидрата метана, диспергированного в различных средах; декан 2/1, толуол 2/2, СМ-АВ-4\_Д 1/2, СМ-АВ-4\_Т1 1/2, СМ-АВ-4\_Т2 1/2, СМ-АВ-4 1/2

Разложение гидрата метана, диспергированного в декане и толуоле происходит при температурах, близких к равновесной (-80°С). Однако, начало разложение гидрата в декановой суспензии происходит при более низкой температуре (около -80°С), тогда как в толуольной – около -50°С. Подобное поведение наблюдается в случае гидрата в чистой и разбавленной нефти. В этом случае разложение суспензий гидрат метана/органическая жидкость начинается около -40°С. При этом динамика разложения суспензии гидрат метана/СМ-АВ-4\_Д схожа с таковой для гидрата метана в декан-АСПО (сравните рис. 61 и 62 (б)), тогда как остальные суспензии на основе нефти СМ-АВ-4 демонстрируют большую стабильность и их основное разложение происходит практически аналогично при 0°С (рис. 62 (б), табл. 10). Причина такого поведения, по-видимому, кроется в

морфологии формирующейся частицы гидрата. Как уже было отмечено выше, скорость роста гидратных частиц заметно различается в различных вмещающих средах. Предположение о формировании более пористых частиц гидрата в эмульсиях вода/декан и вода/СМ-АВ-4\_Д по сравнению с аналогами на основе толуола подтверждается и здесь. В самом деле, по предложенному механизму разложения гидратов в нефтях данный процесс локализован на поверхности частиц суспензии и разлагаются только частицы гидрата, которые соприкасаются с данной поверхностью, а более пористые частицы имеют и более развитую поверхность, что и объясняет полученные результаты. Более того, пористость частиц облегчает диффузию метана при разложении, что также способствует наблюдаемому пролонгированному (в большем интервале температур) разложению гидрата метана, диспергированного в декане и нефти, разбавленной деканом.

В заключение по данному разделу хотелось бы привести данные, полученные нами при смешении гидрата метана, синтезированного из мелкорастертого порошка льда, под давлением метана с газонасыщенной нефтью (в данном случае использовалась нефть ММ), поскольку они демонстрируют независимость проявления эффекта самоконсервации от метода покрытия гидратных частиц нефтью (схема смешения представлена на рис. 19). По результатам анализа гидрата метана методом термоволюмометрии было показано, что разложение чистого гидрата проходит в одну стадию при равновесной температуре (степень превращения воды в гидрат при этом составила около 0.97), тогда как разложение гидрата, смешанного с нефтью, полностью



**Рис. 63.** Сравнение разложения растертого образца чистого гидрата метана и суспензии гидрат метана/нефть ММ, приготовленной смешением чистого гидрата и газонасыщенной нефти (а); в данном случае объём приведен в мл на 1 г воды.

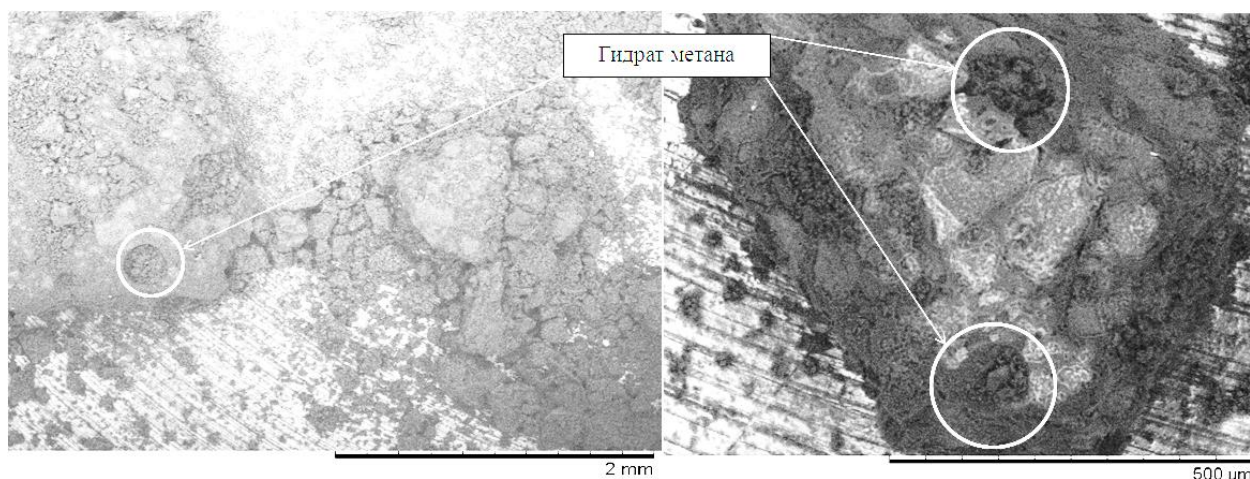
Разложение прессованного порошка данной суспензии при  $-20^{\circ}\text{C}$  в течение 5 часов (б).

Зависимость объёма газа, выделившегося на данной стадии, от времени представлена на вставке

согласуется с процессом, описанным выше (рис. 63). Из приведенных кривых хорошо видно, что гидрат метана, помещенный в нефть, подвергается частичному разложению



при равновесной температуре в данных условиях, причем из растертой суспензии на первой стадии выделяется больше газа, чем из куска суспензии. Полное разложение гидрата также наблюдается при таянии льда при 0°C. Массовое соотношение гидрата метана к нефти ММ в полученной суспензии было определено по результатам экспериментов и составило в среднем 1 к 2 соответственно. По данным СЭМ (рис. 64) размеры частиц гидрата метана в данной суспензии не превышают 300 мкм, причем основная масса частиц находится в диапазоне размеров от 50 до 150 мкм. Размеры частиц суспензии при этом доходят до миллиметровых. Выдерживание прессованного порошка данной суспензии при -20°C в течение 6 ч привело к потере лишь 3.9 % от общего содержания газа (рис. 63 (б)). Таким образом, было показано, что самоконсервация гидрата метана, помещенного в нефть, протекает так же как и для гидрата, полученного непосредственно в среде нефти. Исходя из этого можно предположить, что эффективностью данного процесса можно управлять путем варьирования метода получения исходных гидратных частиц (их морфологии) и дальнейшего процесса смешивания с нефтью (нанесения слоя).



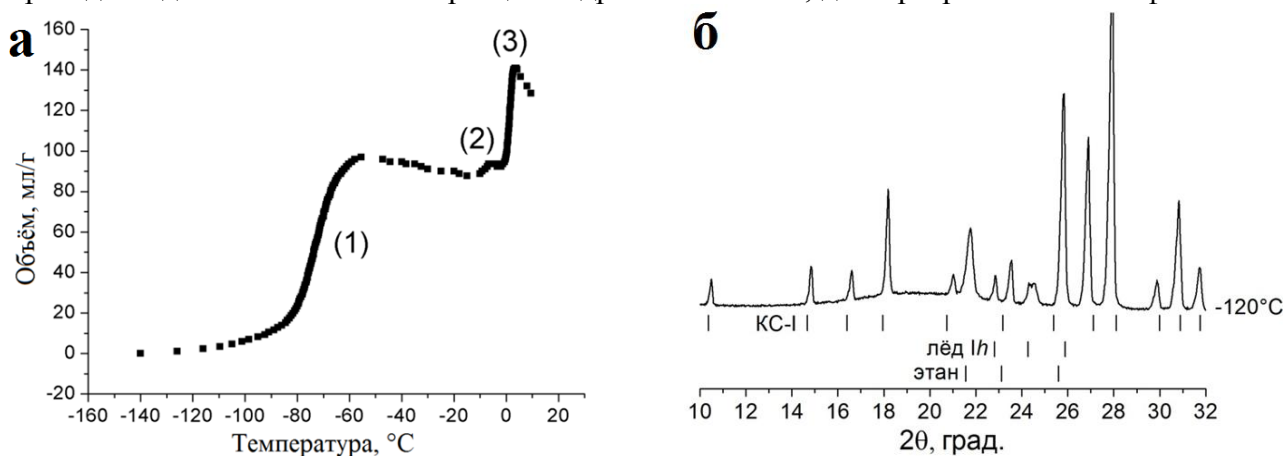
**Рис. 64.** Микрофотографии замороженного образца суспензии гидрат метана/нефть ММ, полученной смешением чистого гидрата и газонасыщенной нефти

Успешное проведение экспериментов по смешиванию гидрата метана с нефтью под давлением и отмывка суспензии гидрат метана/нефть при атмосферном давлении и  $T = -20^\circ\text{C}$  от вмещающей среды открывает новые перспективы в исследовании сорбции компонентов нефти на поверхности гидрата. Это имеет непосредственный интерес для определения компонентов, влияющих на процессы образования/разложения гидратов. Следует отметить, что в литературе известны работы [99, 104, 111, 112], направленные на решение аналогичных проблем, но все они основаны на модельных объектах (гидрат тетрагидрофурана, гидрат циклопентана, холодный металлический стержень), поскольку гидраты природного газа и его составляющих имеют низкую температуру разложения и

не позволяют применять традиционные в этой области методы исследования. Отличительной особенностью предложенной нами методики является то, что отмывка гидрата метана стала возможной благодаря обнаруженной нами эффективной самоконсервации гидратов в нефтях, за счет чего мы можем работать с ними при температурах значительно превышающих температуру их разложения. А проведение отмывки в установке, используемой в данной работе для смешивания гидрата с нефтью (рис. 19) позволит выполнять данную процедуру при заданных температуре и давлении гидратообразователя.

### 3.4.2. Разложение замороженных суспензий гидрат этана (пропана, диоксида углерода и смеси метан–этан–пропан (смесь 2))/нефть

По совокупности проведенных нами экспериментов можно утверждать, что самоконсервация гидрата метана в нефти происходит значительно эффективней такого процесса для чистого гидрата метана, причем выбор нефти практически не влияет на процесс разложения. Основываясь на данном факте, мы предположили, что в нефтях возможна самоконсервация гидратов любых газов [189]. Например, на рис. 65 (а) приведены данные по самоконсервации гидрата этана КС-I, диспергированного в нефти ГМ.



**Рис. 65.** Кривая термоволюмометрии (а) и порошковая дифрактограмма (б) суспензии гидрат этана/нефть ГМ;  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

В этом случае выделение газа проходило также в 3 стадии: (1: -90 – -60°C) соответствует разложению твердого раствора этана в нефти; на стадии (2: -10 – -5°C) предположительно происходит первоначальное разложение гидрата этана, заторможенное матрицей нефти; (3: около 0°C) разложение гидрата этана, подвергшегося эффекту самоконсервации (равновесная температура разложения гидрата этана КС-I составляет -33.5°C). Стоит отметить, что ранее для гидрата этана данного эффекта не наблюдалось [91]. Методом

порошковой рентгеновской дифракции также было показано наличие только фаз гидрата КС-I, льда Ih и твёрдого этана в образце (рис. 65 (б)).

Процедура синтеза суспензии гидрат пропана КС-II/нефть отличалась от таковых для гидратов метана и этана. В этом случае эмульсия вода/нефть помещалась в ячейку из нержавеющей стали, расположенную немного выше дна камеры высокого давления. Это было сделано для того, чтобы избежать смешивания нефти с сжиженным пропаном в процессе синтеза и извлечения гидрата из ячейки высокого давления. Смешивание нефти и жидкого пропана приводило к высаживанию асфальтенов и, по-видимому, делало невозможным образование гидрата. Гидрат пропана, диспергированный в нефти ВчМ, полученный по модифицированной методике, также подвергался самоконсервации, как и гидраты метана и этана (рис. 66).

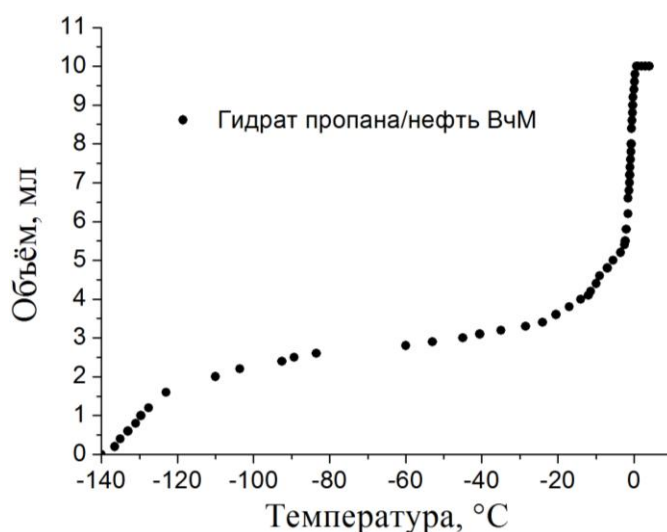
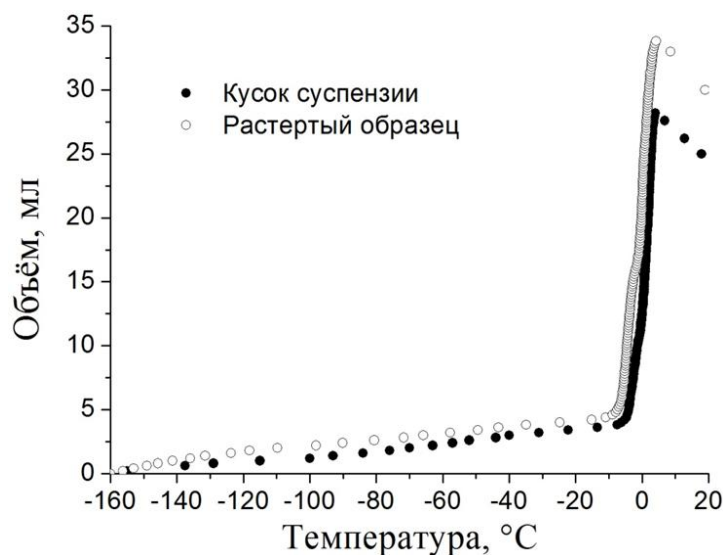


Рис. 66. Кривые термоволюмометрии суспензии гидрат пропана/нефть

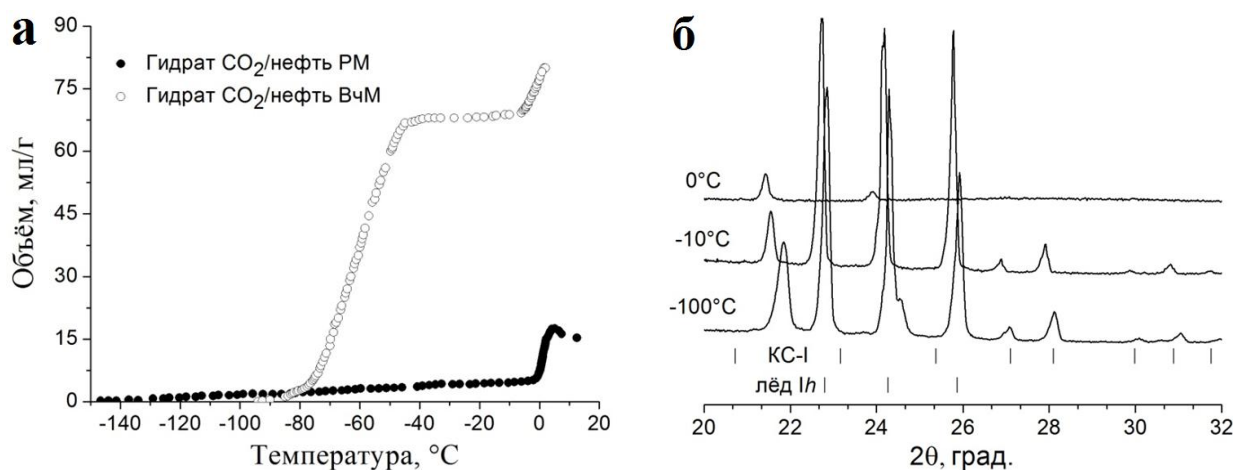
Метод синтеза гидрата из газовой смеси 2 и эмульсии воды в нефти ГМ был такой же, как для гидрата метана. Как кусок, так и порошок данной суспензии разлагались практически аналогично (рис. 67). Все образцы гидратов практически полностью подверглись эффекту самоконсервации. Незначительное выделение газа наблюдалось при  $-40^{\circ}\text{C}$ , что очень близко к равновесной температуре разложения данного гидрата КС-II при атмосферном давлении. Дальнейшее разложение законсервированного гидрата также наблюдалось только при плавлении льда.



**Рис. 67.** Сравнение кривых термоволюмометрии растертого и нерастертого образцов суспензии гидрат КС-II, полученный из метан-этан-пропановой смеси 2./нефть ГМ

Что касается гидрата углекислоты, то его суспензии были получены в нефтях ВчМ и РМ. В случае суспензии на основе нефти ВчМ происходило интенсивное выделение растворенной углекислоты в интервале температур  $-80 - -45^{\circ}\text{C}$  (рис. 68 (а)). Равновесная температура разложения гидрата  $\text{CO}_2$  составляет  $-57.5^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, в приведенном интервале могло произойти и частичное разложение гидрата. Однако, при  $-6^{\circ}\text{C}$  началось отчетливое выделение газа из образца, что свидетельствует о наличии в нем гидрата. В целом, это также говорит о возможности самоконсервации гидрата  $\text{CO}_2$  в нефтях.

В случае гидратной суспензии в нефти РМ, полученной в проточном реакторе из растворенной в эмульсии углекислоты, при равновесной температуре гидрата газовыделения практически не наблюдалось. Гидрат разлагался только при  $0^{\circ}\text{C}$ . Анализ полученных кривых термоволюмометрии показал массовое содержание гидрата в подобных пробках от 2.5 до 7.9% (от 5 до 15% воды перешло в гидрат). Эти данные разумно согласуются с информацией о том, что содержание гидрата в пробке зависит от времени и режима образования пробки (скорость прокачки, температура, давление газа) и по данным работы [115] может быть всего 3%. По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии основная масса гидрата углекислоты в образце разлагается вблизи  $0^{\circ}\text{C}$ . Фаза твердого  $\text{CO}_2$  данным методом также не обнаружена, однако, во всем исследуемом интервале температур на дифрактограммах наблюдались сильные неидентифицированные пики. Возможно, они принадлежат фазе парафина.



**Рис. 68.** Кривые термоволюмометрии образцов суспензий гидрат CO<sub>2</sub>/нефть (а); порошковые дифрактограммы суспензии гидрат CO<sub>2</sub>/нефть PM (б);  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

Возникновение эффективной самоконсервации на частицах гидрата с размером в несколько десятков микрометров, диспергированных в нефтях, и, более того, на гидратах газов, которые ранее считались не подверженными данному эффекту, позволяет предположить, что использование сорбции компонентов нефти на поверхности гидрата открывает новые возможности для использования данных систем для хранения и транспортировки газа в гидратной форме.

#### Заключение по разделу 3.4

В наших экспериментах было показано, что самоконсервация диспергированных в нефтях мелких (несколько десятков микрометров) частиц гидратов (с примесью остаточного льда) происходит значительно эффективней по сравнению с объемной фазой гидрата. В случае суспензий гидрата метана в декане и толуоле самоконсервация не наблюдалась. Мы полагаем, что это явление связано с возможностью образования плотной ледяной оболочки на поверхности частиц гидрата в суспензии. Формированию ледяной оболочки способствует слой тяжелых гидрофобно-гидрофильных компонентов нефти (асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты), которые адсорбируются на поверхности гидратных частиц. Представленные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности контроля кинетической стабильности частиц газовых гидратов путем адсорбции на их поверхности специально отобранных компонентов. На основе данных по отмывке/смешиванию гидрата метана от/с матрицы нефти в дальнейшем может быть разработана методика выделения сорбирующихся на поверхности гидратов компонентов нефти.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на обширное развитие интереса к газовым гидратам и гидратным технологиям, степень проработанности различных сторон процессов формирования, роста и, в особенности, разложения газовых гидратов остается далеко неполной. Развитие добычи углеводородных ресурсов на Арктическом шельфе и северных районах России требует понимание влияния нефтяной составляющей на физико-химическое поведение гидратов в условиях низких температур (ниже 0°C). В данной работе был обнаружен ряд интересных закономерностей, открывающих новые перспективы в изучении подобных систем. В частности, были изучены равновесные условия образования гидратов метана, этана, пропана и их смесей, полученных из эмульсий воды в нефтях различных месторождений Восточной Сибири; описано проявление эффективной самоконсервации гидратов различных газов в рассматриваемых системах; исследованы индукционные периоды (в изотермических экспериментах) и величины переохлаждений (в политермических экспериментах), требуемых для появления первых центров кристаллизации гидрата метана и льда в водонефтяных эмульсиях. Предложены механизмы нуклеации частиц гидрата метана и льда в концентрированных эмульсиях вода/нефть (1/1 по массе) и разложения суспензий гидратов, полученных из таких эмульсий. На основании полученных данных по образованию, росту и разложению гидрата метана в различных нефтях и модельных жидкостях были показаны преобладающее (по сравнению с физическими свойствами среды) влияние на данные процессы непосредственного окружения реакционной зоны (компоненты среды, сорбирующиеся на поверхности капель воды, минеральных частицах, частицах гидрата) и принципиальная возможность управления данными процессами путем варьирования состава вмещающей среды.

Результаты данной работы могут быть использованы для построения моделей образования газовых гидратов в водонефтяных эмульсиях и моделей физико-химического поведения газовых гидратов в стволах скважин и трубопроводов при остановке и возобновлении добычи. Результаты анализа кривых выживания, показывающих зависимость доли образцов, где не произошла нуклеация, от времени или от переохлаждения, показывают, что они могут быть полезным инструментом для исследования нуклеации гидратов в водонефтяных эмульсиях. В перспективе, полученные результаты будут способствовать развитию и удешевлению методов предотвращения закупоривания нефтепроводов гидратными пробками и разработке новых методов утилизации попутного нефтяного газа. Предложенные методики отмывки гидрата от

матрицы нефти и синтеза и извлечения гидратной пробки в дальнейшем могут стать основой как для прикладных исследований, так и для прямого исследования сорбирующихся на поверхности гидратов компонентов нефти.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружено неизвестное ранее проявление эффекта самоконсервации газовых гидратов в нефтях. Показано, что в суспензиях гидрата в нефтях самоконсервации подвергаются частицы с размером менее 50 мкм, тогда как в отсутствие нефти самоконсервация для частиц такого размера не наблюдается. Показано, что проявление эффекта самоконсервации не зависит от типа использованной для приготовления суспензии нефти и типа гидратообразователя.

2. Показано, что индукционный период (достижимая степень переохлаждения) при образовании гидрата из эмульсий воды в нефти имеет тенденцию увеличиваться при увеличении плотности взятой нефти и, соответственно, при увеличении содержания в этих нефтях тяжелых компонентов (асфальтенов, смол и т.д.).

3. Показано, что нефтяная матрица не влияет на равновесные условия образования гидратов. Однако, в случае гидратов, образованных тяжелыми газами (например, пропаном) и газовыми смесями, экспериментально регистрируемые условия гидратообразования в нефтяных эмульсиях могут быть как выше, так и ниже таковых для объемной воды.

4. На основании типа полученных кривых ДСК показано, что в водонефтяных эмульсиях (1:1 по массе) после появления первого закритического зародыша процесс кристаллизации распространяется на соседние капли путем вторичной нуклеации. При этом ограничение на распространение зоны гидратообразования может накладываться либо особенностями строения данного образца эмульсии, либо исчерпанием доступного для гидратообразования метана в нефтяной фазе. В пределе может возникнуть ситуация, при которой гидратообразование оказывается изолированным в пределах одной капли эмульсии, т.е. каждая капля становится независимым микрореактором.

5. Показано, что процесс нуклеации гидрата метана в эмульсиях вода/нефть зависит от состава области его формирования (границы раздела органическая фаза–вода, вода–минеральная частица) и может протекать одинаково в химически различных дисперсионных средах при условии модификации этой области одними и теми же соединениями (ПАВ, амфифильные компоненты нефти).

6. Экспериментально продемонстрировано влияние вязкости среды и растворимости гидратообразователя в дисперсионной среде на скорость роста гидрата и достижимую степень превращения воды в гидрат.

7. Предложены методики отмывки гидрата от матрицы нефти и синтеза и извлечения гидратной пробки с целью её дальнейшего исследования, которые могут быть



использованы для определения компонентов нефти, сорбирующихся на частицах газовых гидратов.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность своим коллегам: к.х.н. Косякову В.И. и к.х.н. Шестакову В.А. (ИНХ СО РАН) за теоретическое описание нуклеации гидрата метана и анализ некоторых кривых выживания; Семенову М.Е. (ИПНГ СО РАН, г. Якутск) и д.х.н. Манакову А.Ю. (научный руководитель) – ДСК; д.х.н. Манакову А.Ю. и к.ф.-м.н. Юношеву А.С. (ИГиЛ СО РАН) – РФА замороженных суспензий; к.х.н. Огиенко А.Г. (ИНХ СО РАН) и Красников А.А. (ЦСБС СО РАН) – СЭМ образцов замороженных эмульсий и суспензий; академику Накорякову В.Е. и к.т.н Мисюре С.Я. (ИТ СО РАН) – тепловизионная съёмка кристаллизации льда в эмульсиях; д.х.н., проф. Алтуниной Л.К. (ИХН СО РАН), к.х.н. Стрелец Л.А., к.х.н. Богословскому А.В. и всем сотрудникам ЛКХН ИХН СО РАН – предоставление и характеристика нефтей и водонефтяных эмульсий.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woodward J. Praeparatio Caerulei Prussiaci ex Germania missa ad Johannem Woodward // Philos. Trans. – 1724. – V. 33. – P. 15-17.
2. Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie 8. Auflage; Schwefel Teil B, Lieferung 2 (System-Nummer 9). – Weinheim: Verlag Chemie, 1960. – 757 p.
3. Powell H.M. The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds // J. Chem. Soc. – 1948. – P. 61-73.
4. Дядин Ю.А., Терехова И.С., Родионова Т.В., Солдатов Д.В. Полвека клатратной химии // Журнал структурной химии. – 1999. – Т. 40, №5. – С. 797-808.
5. Hammerschmidt E.G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines // Ind. Eng. Chem. – 1934. – V. 26, №8. – P. 851-855.
6. Sloan E.D. Hydrate engineering / Ed. by J.B. Bloys. – Richardson, Texas, 2000. – V. 21. – 89 p.
7. Истомина В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ООО “ИРЦ Газпром”, 2004. – 508 с.
8. Sum A.K., Koh C.A., Sloan E.D. A comprehensive view of hydrates in flow assurance: past, present and future // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2014). – Beijing, China, 2014.
9. Claussen W.F. Suggested structures of water in inert gas hydrates // J. Chem. Phys. – 1951. – V. 19. – P. 259-260.
10. Claussen W.F. A second water structure for inert gas hydrates // J. Chem. Phys. – 1951. – V. 19. – P. 1425-1426.
11. Pauling L., Marsh R.E. The structure of chlorine hydrate // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. – 1952. – V. 38. – P. 112-118.
12. Stackelberg M.V., Miller H.R. Feste Gas hydrate II. Struktur und Raumchemie // Z. Elektrochem. – 1954. – V. 58, №1. – P. 25-39.
13. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. – Oxford: Oxford University Press, 1999. – 373 p.
14. Davidson D.W. Ch.3. Clathrate hydrates. In: F. Franks (Eds.), *Water. A comprehensive treatise. V.2. Water crystalline hydrates. Aqueous solutions of simple non-electrolites.* – N.-Y.: Plenum Press, 1973. – P. 115-234.
15. Jeffrey G.A., McMullan R.K. Clathrate hydrates // Progr. Inorg. Chem. – 1967. – V. 8. – P. 43-108.

16. Makogon Y.F. *Hydrates of natural gas*. W.J. Cieslesicz, Trans. – Tulsa, Oklahoma: PenWell Books, 1981. – 237 p.
17. Dyadin Y.A. On the stoichiometry of clathrates // *Supramol. Chem.* – 1995. – V. 6, №1-2. – P. 59-70.
18. Dyadin Y.A., Udachin K.A. Clathrate Polyhydrates of Peralkylonium Salts and Their Analogs // *Russ. J. Struct. Chem.* – 1987. – V. 28, №3. – P. 394-432.
19. Jeffrey G.A. Hydrate inclusion compounds. In: J.E.D. Davies, J.L. Atwood, D.D. MacNicol (Eds.), *Inclusion Compounds*. – London: Academic Press, 1984. – P. 135-190.
20. Jeffrey G.A. Hydrate inclusion compounds. In: J.E.D. Davies, J.L. Atwood, D.D. MacNicol, F. Vogtle (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. – Oxford: Elsevier Science Ltd., 1996. – P. 757-789.
21. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I., Tse J.S., Powel B.M. A new clathrate hydrate structure // *Nature*. – 1987. – V. 325. – P. 135-136.
22. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Enright G.D., Ripmeester J.A. Structure H hydrate: a single crystal diffraction study of 2,2-dimethylpentane\*5(Xe,H<sub>2</sub>S)\*34H<sub>2</sub>O // *Supramol. Chem.* – 1997. – V. 8, №3. – P. 173-176.
23. Collins M.J., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Nuclear magnetic resonance studies of guest species in clathrate hydrates: line-shape anisotropies, chemical shifts, and the determination of cage occupancy ratios and hydration numbers // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – P. 157-162.
24. Cady G.H. Composition of clathrate gas hydrates of hydrogen sulfide, xenon, sulfur dioxide, chlorine, chloromethane, bromomethane, difluorochloromethane, difluorodichloromethane and propane // *J. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87. – P. 4437-4441.
25. Cady G.H. Composition of clathrate gas hydrates of CHClF<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>F, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>3</sub>F, H<sub>2</sub>S and SF<sub>6</sub> // *J. Phys. Chem.* – 1981. – V. 85. – P. 3225-3230.
26. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Single crystal diffraction studies of structure I, II and H hydrates: structure, cage occupancy and composition // *J. Supramol. Chem.* – 2002. – V. 2. – P. 405-408.
27. Udachin K.A., Lu H., Enright G.D., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Chapman N.R., Riedel M., Spence G. Single crystals of naturally occurring gas hydrates: The structures of methane and mixed hydrocarbon hydrates // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46, №43. – P. 8220-8222.

28. Yousuf M., Qadri S.B., Knies D.L., Grabowski K.S., Coffin R.B., Pohlman J.W. Novel results on structural investigations of natural minerals of clathrate hydrates // *Appl. Phys. A. Mater. Sci. Process.* – 2004. – V. 78, №6. – P. 925-939.
29. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Structure, composition, and thermal expansion of CO<sub>2</sub> hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, №19. – P. 4200-4204.
30. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Structure, dynamics and ordering in structure I ether clathrate hydrates from single-crystal X-ray diffraction and <sup>2</sup>H NMR spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111, №39. – P. 11366-11372.
31. Gutt C., Asmussen B., Press W., Johnson M.R., Handa Y.P., Tse J.S. The structure of deuterated methane-hydrate // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113, №11. – P. 4713-4721.
32. McMullan R.K., Kvick A. Neutron-Diffraction Study of the Structure-II Clathrate Hydrate 3.5Xe\*8CCl<sub>4</sub>\*136D<sub>2</sub>O at 13 K and 100 K // *Acta. Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.* – 1990. – V. 46. – P. 390-399.
33. Rawn C.J., Rondinone A.J., Chakoumakos B.C., Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., Ishii Y. Neutron powder diffraction studies as a function of temperature of structure II hydrate formed from propane // *Can. J. Phys.* – 2003. – V. 81, №1-2. – P. 431-438.
34. Klapproth A., Goreschnik E., Staykova D., Klein H., Kuhs W.F. Structural studies of gas hydrates // *Can. J. Phys.* – 2003. – V. 81, №1-2. – P. 503-518.
35. Ikeda T., Mae S., Yamamuro O., Matsuo T., Ikeda S., Ibberson R.M. Distortion of host lattice in clathrate hydrate as a function of guest molecule and temperature // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, №46. – P. 10623-10630.
36. Lokshin K.A., Zhao Y., He D., Mao W.L., Mao H.K., Hemley R.J., Lobanov M.V., Greenblatt M. Structure and dynamics of hydrogen molecules in the novel clathrate hydrate by high pressure neutron diffraction // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93, №12. – P. 125503-125506.
37. Hester K.C., Huo Z., Ballard A.L., Koh C.A., Miller K.T., Sloan E.D. Thermal expansivity for sI and sII clathrate hydrates // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111, №30. – P. 883-8835.
38. Falenty A., Hansen T.C., Kuhs W.F. Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate // *Nature.* – V. 516. – P. 231-233.
39. Kosyakov V.I., Shestakov V.A. On the possibility of the existence of a new ice phase under negative pressures // *Dokl. Phys. Chem.* – 2001. – V. 376, №4-6. – P. 49-51.

40. Belosludov V.R., Inerbaev T.M., Luzhkovskaya N.D., Kawazoe Y. Elastic moduli and absolute stability limits of clathrate hydrates of structure I at positive and negative pressures // *Mater. Trans.* – 2001. – V. 42. – P. 2194-2200.
41. Belosludov V.R., Inerbaev T.M., Belosludov R.V., Kawazoe Y. Elastic moduli and mechanical stability of clathrate hydrates of cubic structure II // *Proc. of the 4th International Conference on Gas Hydrates.* – Yokohama, Japan, 2002. – P. 701-705.
42. Belosludov V.R., Inerbaev T.M., Subbotin O.S., Belosludov R.V., Kudoh J.-i., Kawazoe Y. Thermal expansion and lattice distortion of clathrate hydrates of cubic structures I and II // *J. Supramol. Chem.* – 2002. – V. 2. – P. 453-458.
43. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
44. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed. – N.-Y.: Marcel Dekker, 1998. – 707 p.
45. Sloan E.D. Clathrate hydrate measurements: microscopic, mesoscopic and macroscopic // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2003. – V.35. – P. 41-53.
46. Dyadin Yu.A., Aladko E.Ya., Larionov E.G. Decomposition of methane hydrates up to 15 kbar // *Mendeleev Commun.* – 1997. – V. 7, №1. – P. 34-35.
47. Ogienko A.G., Tkacz M., Manakov A.Yu., Lipkovski J. First determination of volume change and enthalpies of the high-pressure decomposition reaction of the structure H methane hydrate to the cubic structure I methane hydrate and fluid methane // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 12795-12798.
48. Harmens A., Sloan E.D. The phase behaviour of the propane – Water System: a review // *Can. J. Chem. Eng.* – 1990. – V. 68. – P. 151-157.
49. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Журко Ф.В. Клатратообразование в системах пропан – вода и метан – пропан – вода при давлениях до 15 кбар // *Доклады академии наук.* – 2001. – Т. 376, №4. – С. 497-500.
50. Morita K., Nakano S., Ohgaki K. Structure and stability of ethane hydrate crystal // *Fluid Phase Equilib.* – 2000. – V. 169. – P. 167-175.
51. Kurnosov A.V., Ogienko A.G., Goryainov S.V., Larionov E.G., Manakov A.Y., Lihacheva A.Y., Aladko E.Y., Zhurko F.V., Voronin V.I., Berger I.F., Ancharov A.I. Phase diagram and high – pressure boundary of hydrate formation in the ethane-water system // *J. Phys. Chem. B.* – 2006 – V. 110. – P. 21788-21792.
52. Østergaard K.K., Tohidi B., Burgass R.W., Danesh A., Todd A.C. Hydrate equilibrium data of multicomponent systems in the presence of structure-II and structure-H heavy hydrate formers // *J. Chem. Eng.* – 2001. – V. 46. – P. 703-708.

53. Mohammadi A.H., Richon D. Ice-clathrate hydrate-gas phase equilibria for air, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, or ethane + water system // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – P. 3976-3979.
54. Ivanic J., Huo Z., Sloan E.D. Improved hydrate equilibrium measurements in ternary gas and black oil systems // *Fluid Phase Equilibr.* – 2004. – V. 222-223, P. 303-310.
55. Duchateau C., Peytavy J.-L., Gle'nat P., Pou T.-E., Hidalgo M., Dicharry C. Laboratory evaluation of kinetic hydrate inhibitors: a procedure for enhancing the repeatability of test results // *Energy Fuels.* – 2009. – V. 23. – P. 962-966.
56. Becke P., Kessel D., Rahimian I. Influence of liquid hydrocarbons on gas hydrate equilibrium // *Proc. of European Petroleum Conference.* – Cannes, France, 1992. SPE 25032.
57. Holder G.D., Grigoriou G.C. Hydrate dissociation pressures of methane+ethane+water mixtures: Existence of a locus of minimum pressures // *J.Chem.Thermodyn.* – 1980. – V. 12. – P. 1093-1104.
58. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
59. Sum A.K., Koh C.A., Sloan E.D. Clathrate hydrates: from laboratory science to engineering practice // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48. – P. 7457-7465.
60. Tohidi B., Danesh A., Todd A.C., Burgass R.W. Hydrate-free zone for synthetic and real reservoir fluids in the presence of saline water // *Chem. Eng. Sci.* – 1997. – V. 52, №19. – P. 3257-3263.
61. Koh C.A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates // *Chem. Soc. Rev.* – 2002. – V. 31. – P. 157-167.
62. Glew D.N., Mak H.D., Rath N.S. Part VII. Water shell stabilization by interstitial nonelectrolytes. Hydrogen-bonded solvent systems. In: A.K. Covington, P. Jones (Eds.), *Aqueous non-electrolyte solutions.* – London: Taylor & Francis Ltd., 1968. – P. 185-193.
63. Ballard A.L., Sloan E.D. Hydrate phase diagram for methane+ethane+propane mixtures // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – V. 56. – P. 6883-6895.
64. Klauda J.B., Sandler S.I. Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates // *Chem. Eng. Sci.* – 2003. – V. 58. – P. 27-41.
65. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas-hydrates self-preservation effect. In: *Physics and Chemistry of Ice.* – Sapporo: Hokkaido University Press, 1992. – P. 136-140.

66. Handa Y.P. Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton // *J. Chem. Thermodyn.* – 1986. – V. 18, №10. – P. 891-902.
67. Якушев В.С. Экспериментальное изучение кинетики диссоциации гидрата метана при отрицательных температурах. // *ЭИ ВНИИ Газпрома. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений.* – 1988. – Т. 4. – С. 11-14.
68. Ершов Э.Д., Лебедеко Ю.П., Чувиллин Е.М., Истомин В.А., Якушев В.С. Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне // *ДАН СССР.* – 1991. – Т. 321, №4. – С. 788-791.
69. Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 1756-1762.
70. Zhang G., Rogers R.E. Ultra-stability of gas hydrates at 1 atm and 268.2K // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – V. 63. – P. 2066-2074.
71. Takeya S., Uchida T., Nagao J., Ohmura R., Shimada W., Kamata Y., Ebinuma T., Narita H. Particle size effect of CH<sub>4</sub> hydrate for self-preservation // *Chem. Eng. Sci.* – 2005. – V. 60. – P. 1383-1387.
72. Mimachi H., Takeya S., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Gotoh Y., Murayama T. Natural gas storage and transportation within gas hydrate of smaller particle: Size dependence of self-preservation phenomenon of natural gas hydrate // *Chem. Eng. Sci.* – 2014. – V. 118. – P. 208-213.
73. Shimada W., Takeya S., Kamata Y., Uchida T., Nagao J., Ebinuma T., Narita H. Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 5802-5807.
74. Takeya S., Yoneyama A., Ueda K., Hyodo K., Takeda T., Mimachi H., Takahashi M., Iwasaki T., Sano K., Yamawaki H., Gotoh Y. Nondestructive imaging of anomalously preserved methane clathrate hydrate by phase contrast X-ray imaging // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 16193-16199.
75. Falenty A., Glockzin M., Rehder G. P-T dependent degree of “self-preservation” of CH<sub>4</sub> and NG-hydrates in the context of offshore gas transport // *Proc. of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011).* – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
76. Falenty A., Kuhs W.F., Glockzin M., Rehder G. “Self-preservation” of CH<sub>4</sub> hydrates for gas transport technology: P-T dependence and ice microstructures // *Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014).* – Beijing, China, 2014.

77. Lee H., Song M., Seong K., Lee S. Self-preservation behavior of gas hydrate // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014). – Beijing, China, 2014.
78. Nakoryakov V.E., Misyura S.Ya. The features of self-preservation for hydrate systems with methane // Chem. Eng. Sci. – 2013. – V. 104. – P. 1-9.
79. Horiguchi K., Watanabe S., Moriya H., Nakai S., Yoshimitsu A., Taoda A. Completion of natural gas hydrate (NGH) overload transportation demo project // Proc. of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
80. Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А., Квон В.Г., Чувилин Е.М. Эффект самоконсервации газовых гидратов // Газовые Гидраты [Спец. выпуск]. Газовая Промышленность. – 2006. – С. 36-46.
81. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Zavodovsky A.G. Evidence of liquid water formation during methane hydrates dissociation below the ice point // Chem. Eng. Sci. – 2009. – V. 64. – P. 1160-1166.
82. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A., Kwon V.G. Stability and growth of gas hydrates below the ice–hydrate–gas equilibrium line on the P–T phase diagram // Chem. Eng. Sci. – 2010. – V. 65. – P. 906-914.
83. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Istomin V.A. Metastable states during dissociation of carbon dioxide hydrates below 273K // Chem. Eng. Sci. – 2011. – V. 66. – P. 73-77.
84. Melnikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S., Reshetnikov A.M., Shalamov V.V. NMR evidence of supercooled water formation during gas hydrate dissociation below the melting point of ice // Chem. Eng. Sci. – 2012. – V. 71. – P. 573-577.
85. Molokitina N.S., Podenko L.S., Drachuk A.O., Reshetnikov A.M., Melnikov V.P., Nesterov A.N., Manakov A.Yu. Dissociation mechanism at temperatures below the ice melting point for gas hydrates formed from “dry water” // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014). – Beijing, China, 2014.
86. Дэльмон Б. *Кинетика гетерогенных реакций*. Н.М. Бажина, Э.Г. Малыгина, В.М. Бердникова, Пер. с фр. / Под ред. В. В. Болдырева. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
87. Takeya S., Shimada W., Kamata Y., Ebinuma T., Uchida T., Nagao J., Narita H. In situ X–ray diffraction measurements of the self–preservation effect of CH<sub>4</sub> hydrate // J. Phys. Chem. A. – 2001. – V. 105. – P. 9756-9759.



88. Takeya S., Ebinuma T., Uchida T., Nagao J., Narita H. Self-preservation effect and dissociation rates of CH<sub>4</sub> hydrate // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V. 237-239. – P. 379-382.
89. Istomin V.A. On possibility of superheating of natural gas hydrates and other hydrogen-containing crystalline structures // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1999. – V. 73, №11. – P. 1887-1890.
90. Белослудов В.Р., Субботин О.С., Белослудов Р.В., Кавазое Е. Уравнение состояния и эффект самосохранения гидратов водорода // *Газовые гидраты в экосистеме Земли 2014: Материалы Всероссийской конференции.* – Новосибирск, 2014. – С. 17.
91. Takeya S., Ripmeester J.A. Dissociation behavior of clathrate hydrates to ice and dependence on guest molecules // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 1276-1279.
92. Хорошилов В.А., Семин В.И. Предупреждение гидратообразования при добыче нефти // *ВНИИГАЗ. Природные и техногенные газовые гидраты.* – 1990. – С. 120-127.
93. Sloan E. D., Koh C.A. *Clathrate hydrates of natural gases.* 3rd edition. – London, New-York: CRC Press, Boca Rator, 2008. – 731 p.
94. Høiland S., Askvik K.M., Fotland P., Alagic E., Barth T., Fadnes F. J. Wettability of freon hydrates in crude oil/brine emulsions // *Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 287. – P. 217-225.
95. Bergflødt L. *Influence of crude oil based surface active components and synthetic surfactants on gas hydrate behaviour. Ph.D. Thesis.* – University of Bergen, Bergen, Norway, 2001.
96. Шерман Ф. Эмульсии. Ю.М. Сокольский, З.Н. Славина, Н.В. Абрамова и др., Пер. с англ. / Под ред. А.А. Абрамзона. – М.: Химия, 1972. – 554 с.
97. Позднышев Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. – М.: Недра, 1982. – 221 с.
98. *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics* / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall (Ed.). – New York: Springer-Verlag, 2007. – 549 p.
99. Erstad K., Høiland S., Fotland P., Barth T. Influence of petroleum acids on gas hydrate wettability // *Energy Fuels.* – 2009. – V. 23. – P. 2213-2219.
100. Zerpa L.E., Salager J.-L., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K. Surface chemistry and gas hydrates in flow assurance // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V. 50. – P. 188-197.

101. York J.D., Firoozabadi A. Alcohol cosurfactants in hydrate antiagglomeration // *J. Phys. Chem. B* 2008. – V. 112. – P. 10455-10465
102. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.
103. Speight J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3rd edition. – New York: Marcel Dekker Inc., 1999. – 934 p.
104. Gao S. Investigation of Interactions between Gas Hydrates and Several Other Flow Assurance Elements // *Energy Fuels*. – 2008. – V. 22. –P. 3150-3153.
105. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Часть 1. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства. Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 112 с.
106. Сергиенко С.Р., Таиманова Б.А., Талалаев Е.И.. Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. – М.: “НАУКА”, 1979. – 269 с.
107. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений. Часть 5. Природные нанобъекты в нефтегазовых средах: Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. – 104 с.
108. McLean J.D., Spiecker P.M., Sullivan A.P., Kilpatrick P.K. Ch. XII The role of petroleum asphaltenes in the stabilization of water-in-oil emulsions. In: O.C. Mullins, E.Y. Sheu (Eds.), *Structure and Dynamics of Asphaltenes*. – New-York: Plenum Press, 1998. – P. 377-422.
109. Barth T., Høiland S., Fotland P., Askvik K.M., Pedersen B.S., Borgund A.E. Acidic compounds in biodegraded petroleum // *Org. Geochem.* – 2004. – V. 35. – P. 1513-1525.
110. Тумэндэмбэрэл Г. Исследование процессов биодеградациии вязких нефтей Монголии для создания методов увеличения нефтеотдачи и рекультивации нефтезагрязненных почв: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.13. – Томск: Учреждение российской академии наук институт химии нефти сибирского отделения РАН, 2010. – 26 с.
111. Borgund A.E., Høiland S., Barth T., Fotland P., Askvik K.M. Molecular analysis of petroleum derived compounds that adsorb onto gas hydrate surfaces // *App. Geochem.* – 2009. – V. 24. – P. 777-786.
112. Erstad K., Høiland S., Barth T., Fotland P. Isolation and molecular identification of hydrate surface active components in petroleum acid fractions // *Proc. of the 6th*

- International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). – Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.
113. Talatori S., Barth T. Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts // *J. Petrol. Sci. Eng.* – 2012. – V. 80. – P. 32-40.
  114. Greaves D., Boxall J., Mulligan J., Sloan E.D., Koh C.A. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – V. 63, №18. – P. 4570-4579.
  115. Turner D.J., Miller K.T., Sloan E.D. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions // *Chem. Eng. Science.* – 2009. – V. 64. – P. 3996-4004.
  116. Патент 5941096 США. Method of oil and gas transportation / J.S. Gudmundsson. Оpub. 24.08.99.
  117. Wolden M., Lund A., Oza N., Makogen T., Argo C.B., Larsen R. Cold flow black oil slurry transport of suspended hydrate and wax solids // *Proc of the 5th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2005)*. – Trondheim, Norway, 2005. – V. 4. – P. 1101-1106.
  118. Заявка на патент 2009/0124520 США. Novel hydrate based systems / B. Tohidi. Оpub. 14.05.09.
  119. Kashchiev D., Firoozabadi A. Nucleation of gas hydrates // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V. 243, №3-4. – P. 476-489.
  120. Kashchiev D., Firoozabadi A. Induction time in crystallization of gas hydrates // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 250, №3-4. – P. 499- 515.
  121. Tsecova D.S., Williams D.R., Heng J.Y.Y. Effect of surface chemistry of novel templates on crystallization of proteins // *Chem. Eng. Sci.* – 2012. – V. 77. – P. 201-206.
  122. Aizenberg J., Black A.J., Whitesides G.M. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers // *Nature.* – 1999. – V. 398. – P. 495-498.
  123. Wilson P.W., Lu W., Xu H., Kim P., Kreder M.J., Alvarenga J., Aizenberg J. Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 581-585.
  124. Heneghan A.F., Moore H.J., Lee T.R., Haymet A.D.J. Statistics of heterogeneous nucleation of supercooled aqueous solutions in a self-assembled monolayer-coated container // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 385. – P. 441-445.

125. Prasad P.S.R., Chari V.D., Sharma D.V.S.G.K., Murthy S.R. Effect of silica particles on the stability of methane hydrates // *Fluid Phase Equilibr.* – 2012. – V. 318. – P. 110-114.
126. Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A., Mohammadi A.H., Rahmati-Abkenar M. Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 237. – P. 387-395.
127. Takahata M., Kashiwaya Y., Ishii K. Kinetics of methane hydrate formation catalized by iron oxide and carbon under intense stirring conditions // *Mater. Trans.* – 2010. – V. 51. – P. 727-734.
128. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. – М.: Наука, 1972. – 312 с.
129. Косяков В.И., Шестаков В.А. Расчет функции распределения для гомогенной нуклеации льда в переохлажденной воде // *Известия СО АН СССР.* – 1976. – Т. 5. – С. 8-14.
130. Косяков В.И., Шестаков В.А. Расчет вероятностных характеристик нуклеации в жидком образце, охлаждаемом с постоянной скоростью // *Известия СО АН СССР.* – 1979. – Т. 4, №2. – С. 49-51.
131. Turnbull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets // *J. Chem. Phys.* – 1952. – V. 20. – P. 411-424.
132. Guo G.J., Zhang Y.G., Zhao Y.J., Refson K., Shan G.H. Lifetimes of cagelike water clusters immersed in bulk liquid water: a molecular dynamics study on gas hydrate nucleation mechanisms // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121, №3. – P. 1542-1547.
133. Davies S.R., Hester K.C., Lachance J.W., Koh C.A., Sloan E.D. Studies of hydrate nucleation with high pressure differential scanning calorimetry // *Chem. Eng. Sci.* – 2009. – V. 64. – P. 370-375.
134. Lee K., Lee S.-H., Lee W. Stochastic nature of carbon dioxide hydrate induction times in Na-montmorillonite and marine sediment suspensions // *Int. J. Greenh. Gas Con.* – 2013. – V. 14. – P. 15-24.
135. Salamat Y., Moghadassi A., Illbeigi M., Eslamimanesh A., Mohammadi A.H. Experimental study of hydrogen sulfide hydrate formation: Induction time in the presence and absence of kinetic inhibitor // *J. Energ. Chem.* – 2013. – V. 22. – P. 114-118.
136. Maeda N., Wells D., Hartley P.G., Kozielski K.A. Statistical analysis of supercooling in fuel gas hydrate systems // *Energy Fuels.* – 2012. – V. 26. – P. 1820-1827.

137. Ohmura R., Ogawa M., Yasuoka K., Mori Y.H. Statistical study of clathrate-hydrate nucleation in a water/hydrochlorofluorocarbon system: Search for the nature of the “Memory effect” // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 5289-5293.
138. Wilson P.W., Lester D., Haymet A.D.J. Heterogeneous nucleation of clathrates from supercooled tetrahydrofuran (THF)/water mixtures, and the effect of an added catalyst // *Chem. Eng. Sci.* – 2005. – V. 60. – P. 2937-2941.
139. Knezic D., Zaccaro J., Myerson A.S. Nucleation induction time in levitated droplets // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 10672-10677.
140. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C., Rousseau L. Application of high pressure DSC to the kinetics of formation of methane hydrate in water-in-oil emulsion // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2006. – V. 85. – P. 361-368.
141. Dalmazzone C., Noik C., Clausse D. Application of DSC for emulsified system characterization // *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP.* – 2009. – V. 64, №5. – P. 543-555.
142. Clausse D., Gomez F., Dalmazzone C., Noik C. A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: Application to water-in-crude oil emulsions // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2005. – V. 287. – P. 694-703.
143. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C. DSC measurements and modelling of the kinetics of methane hydrate formation in water-in-oil emulsion // *Chem. Eng. Sci.* – 2009. – V. 64. – P. 2020-2026.
144. Dalmazzone D., Kharrat M., Lachet V., Fouconnier B., Clausse D. DSC and PVT measurements - Methane and trichlorofluoromethane hydrate dissociation equilibria // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2002. – V. 70, №2. – P. 493-505.
145. Villano L.D., Kommedal R., Fijten M.W.M., Schubert U.S., Hoogenboom R., Kelland M.A. A study of the kinetic hydrate inhibitor performance and seawater biodegradability of a series of poly(2-alkyl-2-oxazoline)s // *Energy Fuels.* – 2009. – V. 23. – P. 3665-3673.
146. Mu L., Li S., Ma Q.-L., Zhang K., Sun C.-Y., Chen G.-J., Liu B., Yang L.-Y. Experimental and modeling investigation of kinetics of methane gas hydrate formation in water-in-oil emulsion // *Fluid Phase Equilib.* – 2014. – V.362. – P. 28-34.
147. Lachance J.W., Sloan E.D., Koh C.A. Determining gas hydrate kinetic inhibitor effectiveness using emulsions // *Chem. Eng. Sci.* – 2009. – V. 64. – P. 180-184.
148. Karaaslan U., Parlaktuna M. PEO – A new hydrate inhibitor polymer // *Energy Fuels.* – 2002. – V. 16, №6. – P. 1387-1391.
149. Kelland M.A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors // *Energy Fuels.* – 2006. – V. 20. – P. 825-847.

150. Erfani A., Varaminian F., Mohammadi M. Gas hydrate formation inhibition using low dosage hydrate inhibitors // Proc. of the 2nd National Iranian Conference on Gas Hydrate (NICGH). – Semnan, Iran, 2013.
151. Sa J.-H., Kwak G.-H., Lee B.R., Park D.-H., Han K., Lee K.-H. Hydrophobic amino acids as a new class of kinetic inhibitors for gas hydrate formation // Sci. Rep. – 2013. – V. 3. – № 2428.
152. Sa J.-H., Kwak G.-H., Lee B.R., Ahn D., Lee K.-H. Abnormal incorporation of amino acids into the gas hydrate crystal lattice // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 26730-26734
153. Sa J.-H., Kwak G.-H., Lee K.-H., Lee B.R., Park D.-H., Han K. Perturbation inhibition hypothesis for the mechanism of kinetic hydrate inhibition // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014). – Beijing, China, 2014.
154. Istomin V.A., Dolgaev S.I., Dzhezherova A.A., Kvon V.G., Nefedov P.A. Kinetics of methane hydrate formation in highly mineralized water solutions // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014). – Beijing, China, 2014.
155. Heeschen K., Schicks J.M., Oeltzschner G. The influence of sediment and fluid properties on methane hydrate formation // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014). – Beijing, China, 2014.
156. Sinquin A., Palermo T., Peysson Y. Rheological and flow properties of gas hydrate suspensions // Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP. – 2004. – V. 59, №1. – P. 41-57.
157. Oliveira M.C.K, Gonçalves M.A. An Effort to establish correlations between brazilian crude oils properties and flow assurance related issues // Energy Fuels. – 2012. – V. 26. – P. 5689-5701.
158. Oliveira M.C.K., Teixeira A., Vieira L.C., Carvalho R.M., Carvalho A.B.M., Couto B.C. Flow assurance study for waxy crude oils // Energy Fuels. – 2012. – V. 26. – P. 2688-2695.
159. Sjöblom J., Øvrevoll B., Jentoft G., Lesaint C., Palermo T., Sinquin A., Gateau P., Barre L., Subramanian S., Boxall J., Davies S., Dieker L., Greaves D., Lachance J., Rensing P., Miller K., Koh C.A., Sloan E.D. Investigation of the hydrate plugging and non-plugging properties of oils // J. Disper. Sci. Technol. – 2010. – V. 31. – P. 1100-1119.
160. Boxall J., Greaves D., Milligan J., Koh C.A., Sloan E.D. Gas hydrate formation and dissociation from water-in-oil emulsions studied using PVM and FBRM particle size analysis // Proc. of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). – Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.

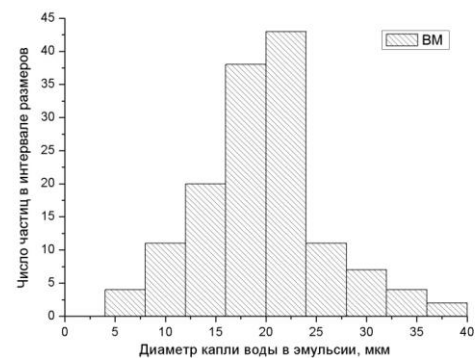
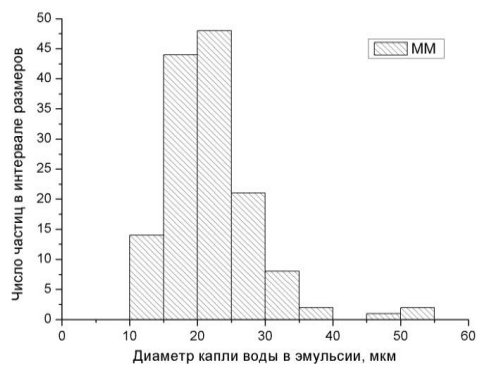
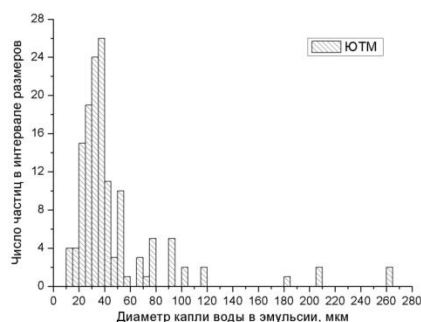
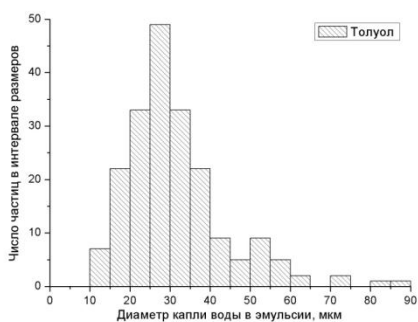
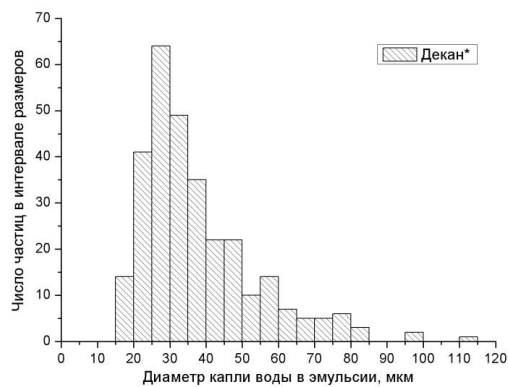
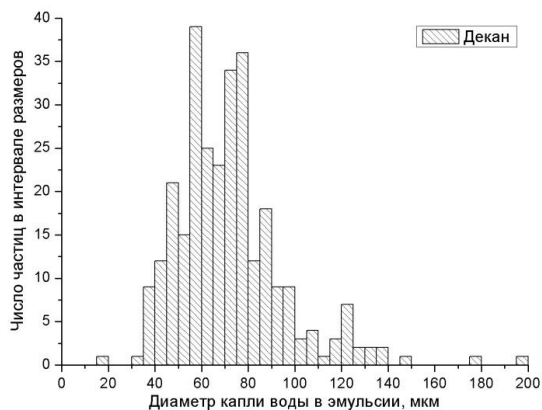
161. Leba H., Cameirao A., Herri J.-M., Darbouret M., Peytavy J.-L., Gle'nat P. Chord length distributions measurements during crystallization and agglomeration of gas hydrate in a water-in-oil emulsion: Simulation and experimentation // *Chem. Eng. Sci.* – 2010. – V. 65. – P. 1185-1200.
162. Boxall J.A., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T. Measurement and calibration of droplet size distributions in water-in-oil emulsions by particle video microscope and a focused beam reflectance method // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – P. 1412-1418.
163. Lachance J. W., Sloan E. D., Koh C. A. Effect of hydrate formation/dissociation on emulsion stability using DSC and visual techniques // *Chem. Eng. Sci.* – 2008. – V. 63. – P. 3942-3947.
164. Komunjer L., Ollivon M., Fouconnier B., Luong A.-T., Pezron I., Clause D. Influence of sodium chloride on the melting of ice and crystallization and dissociation of  $\text{CCl}_3\text{F}$  hydrate in water in oil emulsion // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2009. – V. 98. – P. 125-131.
165. Avendaño-Gómez J.R., Limas-Ballesteros R., García-Sánchez F. Modeling of trichlorofluoromethane hydrate formation in a w/o emulsion submitted to steady cooling // *Int. J. Therm. Sci.* – 2006. – V. 45. – P. 494-503.
166. Jakobsen T., Folgerø K. Dielectric measurements of gas hydrate formation in water-in-oil emulsions using open-ended coaxial probes // *Meas. Sci. Technol.* – 1997. – V. 8. – P. 1006-1015.
167. Gao S., House W., Chapman W.G. Detecting gas hydrate behavior in crude oil using NMR // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 6549-6552.
168. Karanjkar P.U., Lee J.W., Morris J.F. Morphological and calorimetric investigation of hydrate – forming water – in – oil emulsions // *Proc. of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011).* – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
169. Aman Z.M., Sloan E.D., Sum A.K., Koh C.A. Adhesion force interactions between cyclopentane hydrate and physically and chemically modified surfaces // *Phys. Chem. Chem Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 25121-25128.
170. Moradpour H., Chapoy A., Tohidi B. Transportability of hydrate particles at high water cut systems and optimization of anti-agglomerant concentration // *Proc. of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011).* – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.

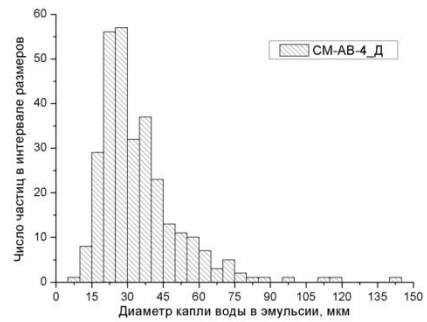
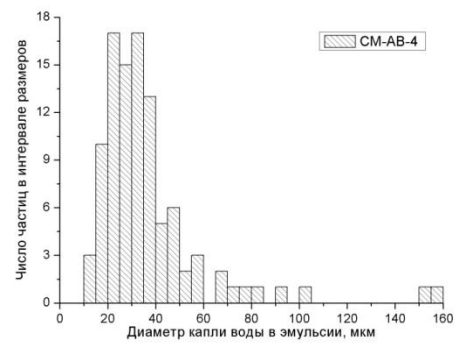
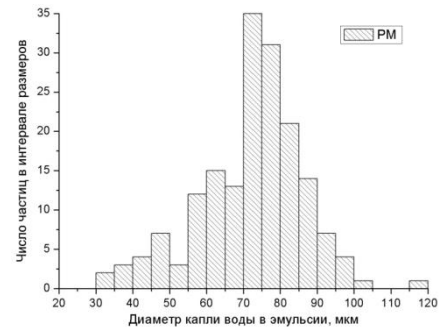
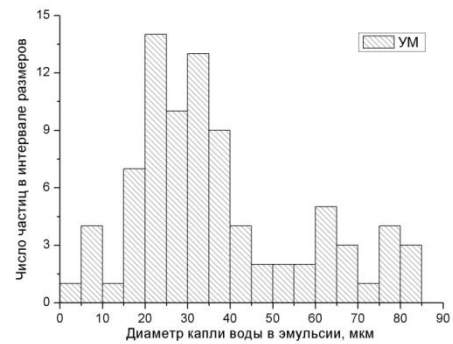
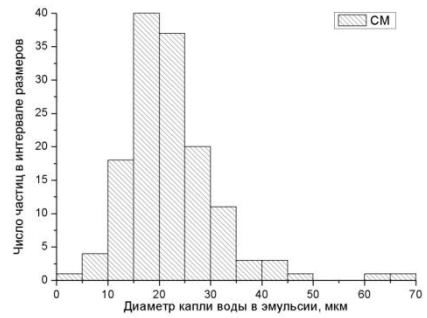
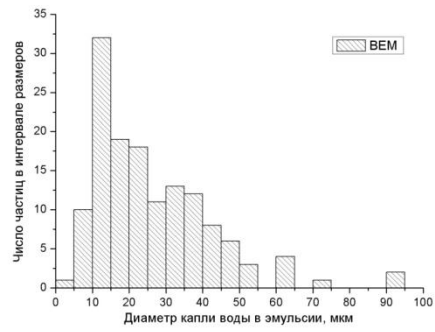
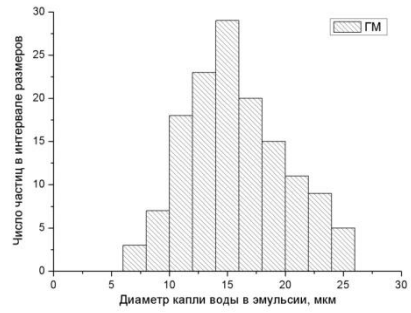
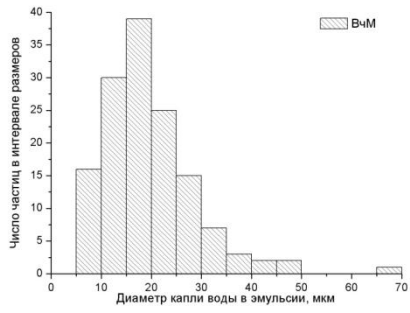
171. Norland A.K., Kelland M. The crystal growth inhibition of tetrahydrofuran hydrate with polyquaternary ammonium salts // Proc.of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
172. Патент WO 2010/111226 A3 США. A composition and method for inhibiting agglomeration of hydrates in pipelines / A. Firoozabadi, D. York, L. Xiaokai. Оpub. .30.09.10.
173. Sloan E.D, Koh C.A., Sum A.K. Hydrate flow assurance state-of-the-art // Proc. of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
174. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M. New station at the 4<sup>th</sup> beamline of the VEPP-3 storage ring // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. – 2001. – V. 470. – P. 80-83.
175. Стопорев А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Стрелец Л.А., Аладко Е.Я. Зависимость скоростей образования и Р-Т областей устойчивости нефтяных суспензий гидрата метана от состава нефтей. // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, №3. – С. 169-175.
176. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Strelets L.A., Kosyakov V.I. Nucleation rates of methane hydrate from water in oil emulsions // Can. J. Chem. – 2015. – V. 93, №8. – P. 882-887.
177. Semenov M.E., Manakov A.Yu., Shitz E.Yu., Stoporev A.S., Altunina L.K., Strelets L.A., Misyura S.Ya., Nakoryakov V.E. DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils // J. Therm. Anal. Calorim. – 2015. – V. 119. – P. 757-767.
178. Стопорев А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Стрелец Л.А., Косяков В.И., Шестаков В.А. Нуклеация гидрата метана в эмульсиях воды в нефти // IX Международной конференции «ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА»: Тез. докл. – Томск, 2015. – С. 343-349.
179. Ohno H., Susilo R., Gordienko R., Ripmeester J., Walker V.K. Interaction of antifreeze proteins with hydrocarbon hydrates // Chem. Eur. J. – 2010. – V. 16. – P. 10409-10417.
180. Taylor C.J., Miller K.T., Koh C.A., Sloan E.D. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface // Chem. Eng. Sci. – 2007. – V. 62, №23. – P. 6524-6533.

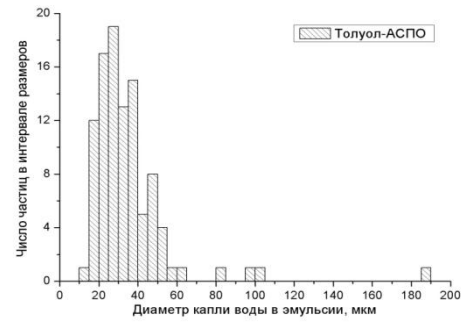
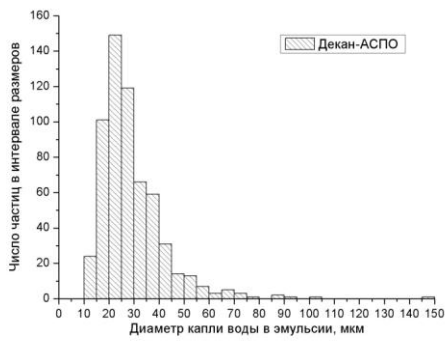
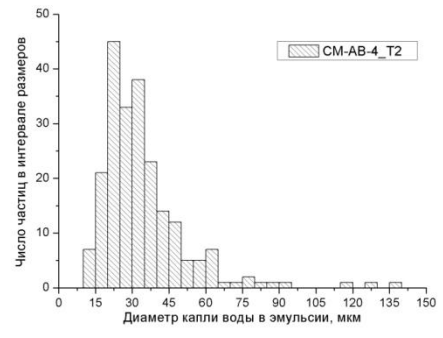
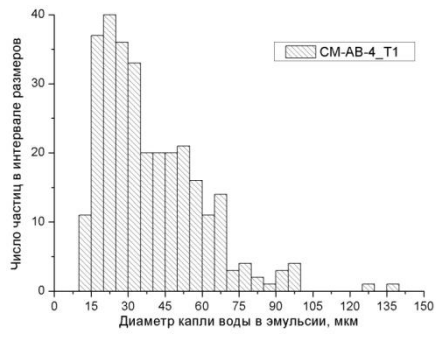


181. Colombel E., Gateau P., Barre L., Gruy F., Palermo T. Discussion of agglomeration mechanisms between hydrate particles in water-in-oil emulsions // Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP. – 2009. – V. 64. – P. 629-636.
182. Gafonova O.V., Yarranton H.W. The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins // J. Colloid Interface Sci. – 2001. – V. 241. – P. 469-478.
183. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. – Новосибирск: «НАУКА» Сибирское отделение, 1979. – 136 с.
184. Sharifi H., Walker V.K., Ripmeester J., Englezos P. Inhibition activity of antifreeze proteins with natural gas hydrates in saline and the light crude oil mimic, heptanes // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – P. 3712-3717.
185. Jensen L., Thomsen K., Solms N. Propane hydrate nucleation: Experimental investigation and correlation // Chem. Eng. Sci. – 2008. – V. 63. – P. 3069-3080.
186. Зосин С.А., Симонов Г.А. (Ред.). Справочник химика. Т. 1. – Ленинград: ГОСХИМИЗДАТ, 1962. – 1072 с.
187. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Bogoslovsky A.V. Self – preservation behaviour of methane hydrate particles in oil suspensions // Mendeleev commun. – 2012. – V. 22. – P. 336-337.
188. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Bogoslovsky A.V., Strelets L.A., Aladko E.Ya. Unusual self-preservation of methane hydrate particles in oil suspensions // Energy Fuels. – 2014. – V. 28, №2. – P. 794-802.
189. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Bogoslovsky A.V., Strelets L.A. Study of behavior of gas hydrates suspended in oils at temperatures below 0°C // Proc. of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014). – Beijing, China, 2014.
190. Takeya S., Fujihisa H., Gotoh Y., Istomin V.A., Chuvilin E.M., Sakagami H., Hachikubo A. Methane clathrate hydrates formed within hydrophilic and hydrophobic porous media: Kinetics of dissociation and distortion of host structure // J. Phys. Chem. C. – 2013. – V. 117, №14. – P. 7081-7085.

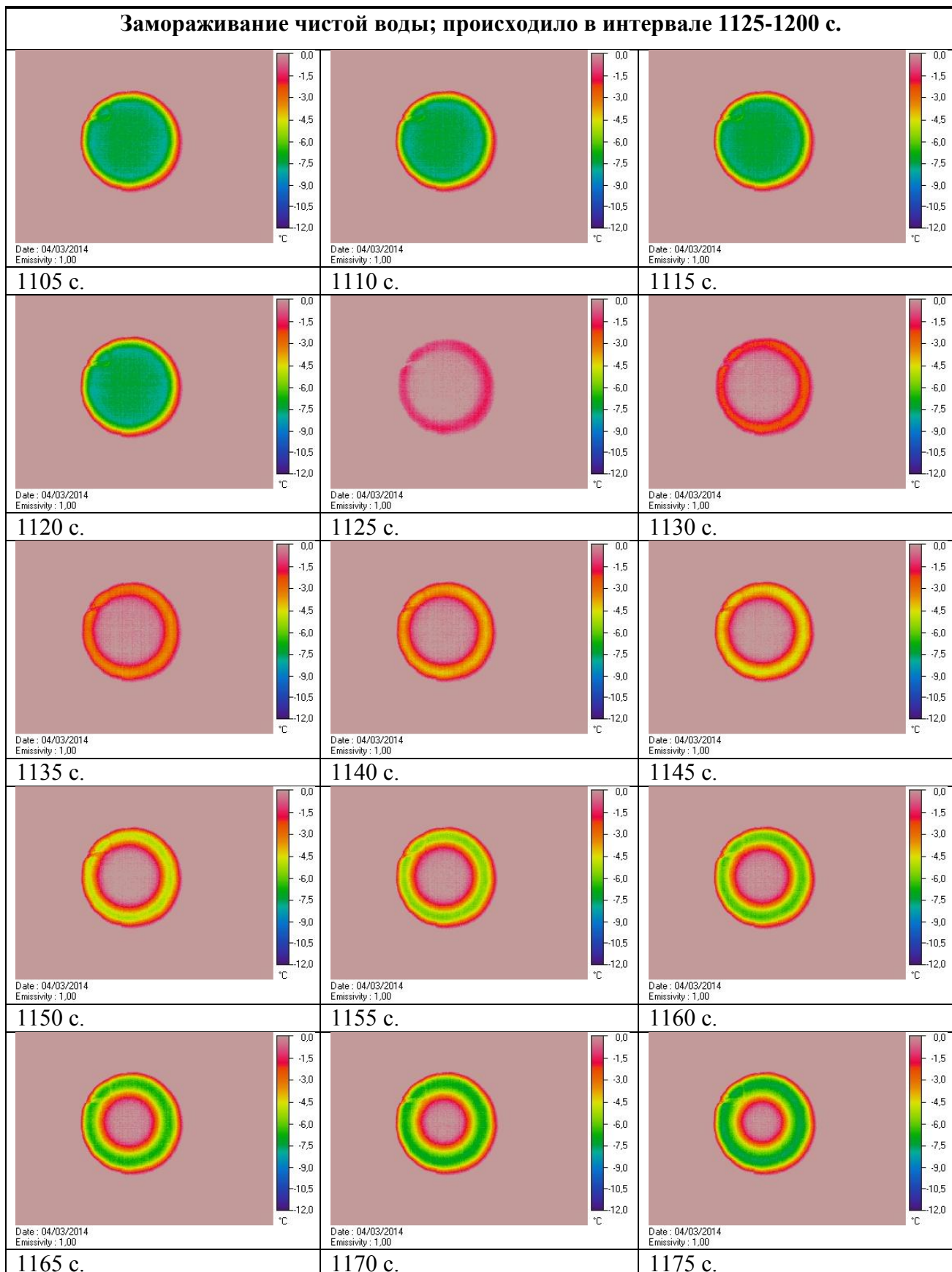
**Распределение капель воды в эмульсиях по размерам;  
дисперсионные среды указаны на рисунках**

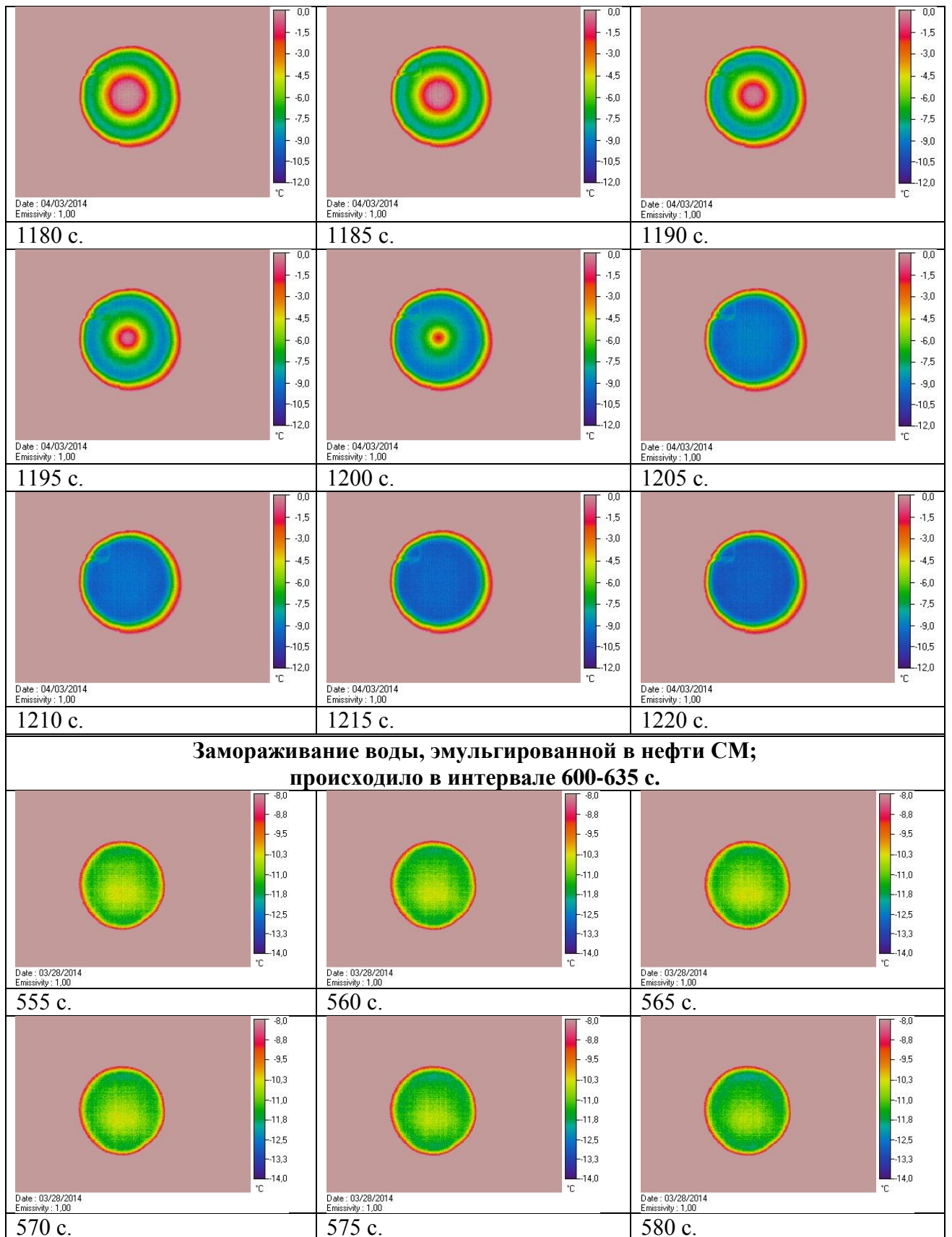


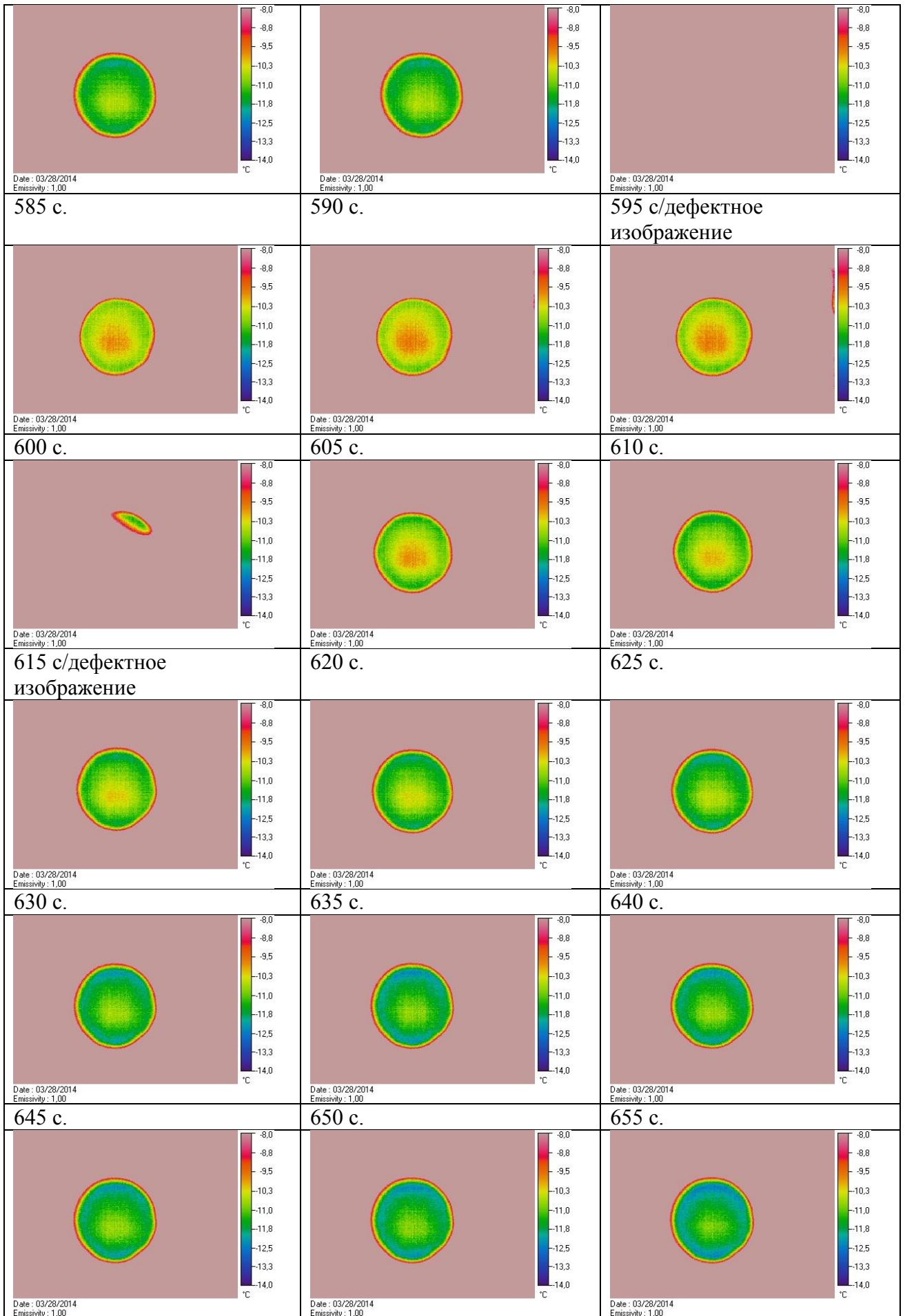


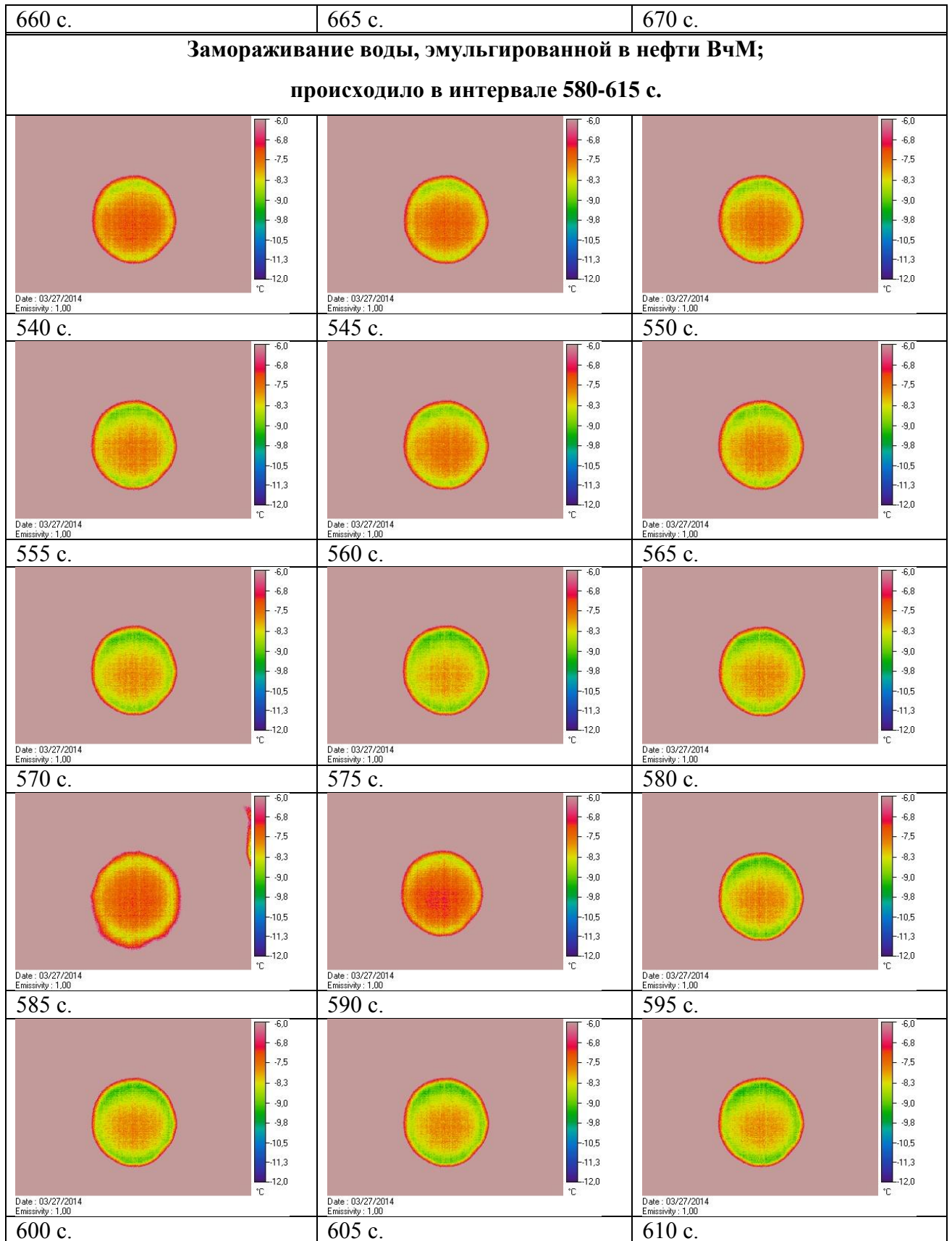


**Термические изображения замерзания чистой и эмульгированной в нефти воды.**  
**Диаметр образца 10 мм. Время отсчитывалось от начала эксперимента (в секундах)**

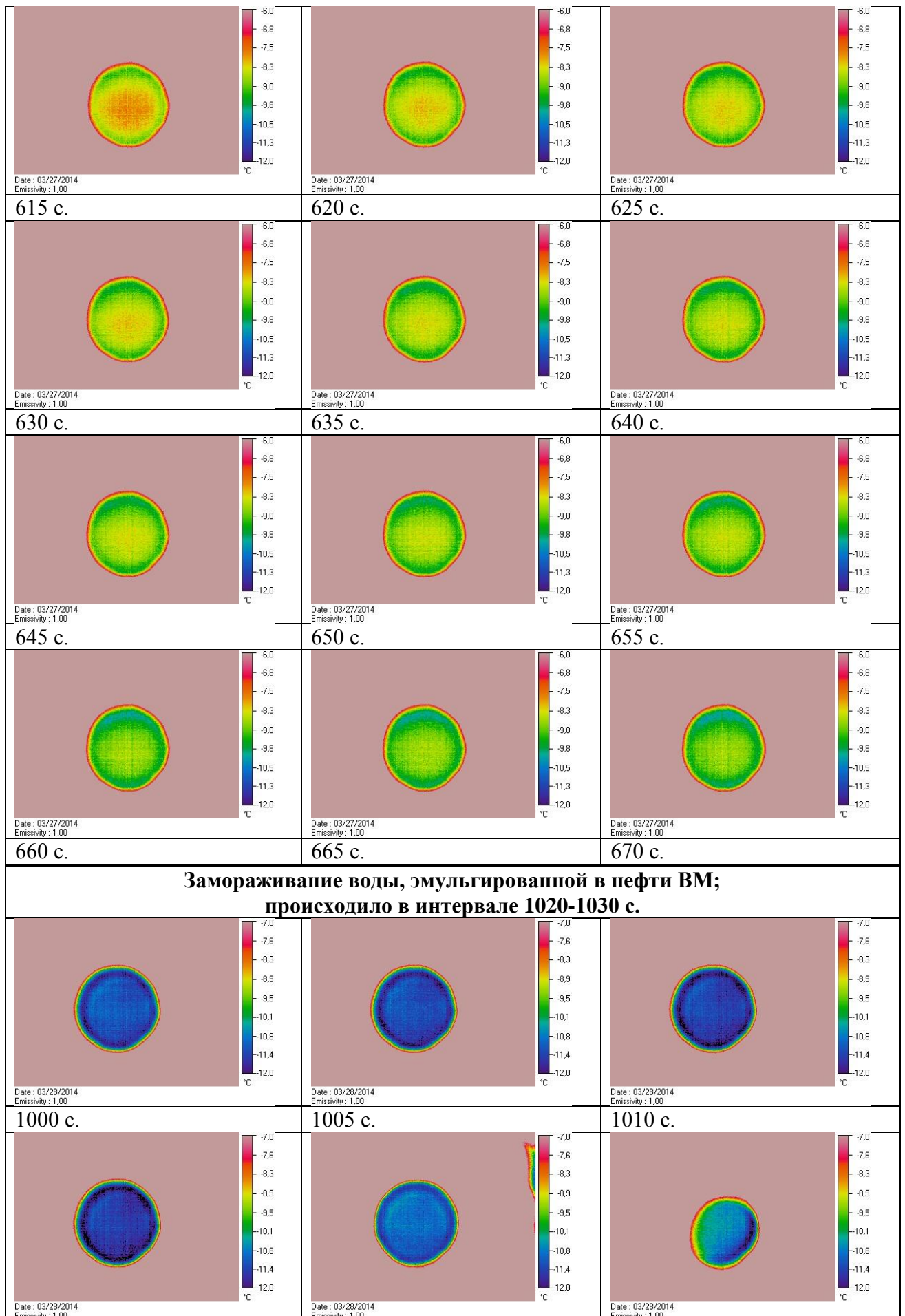


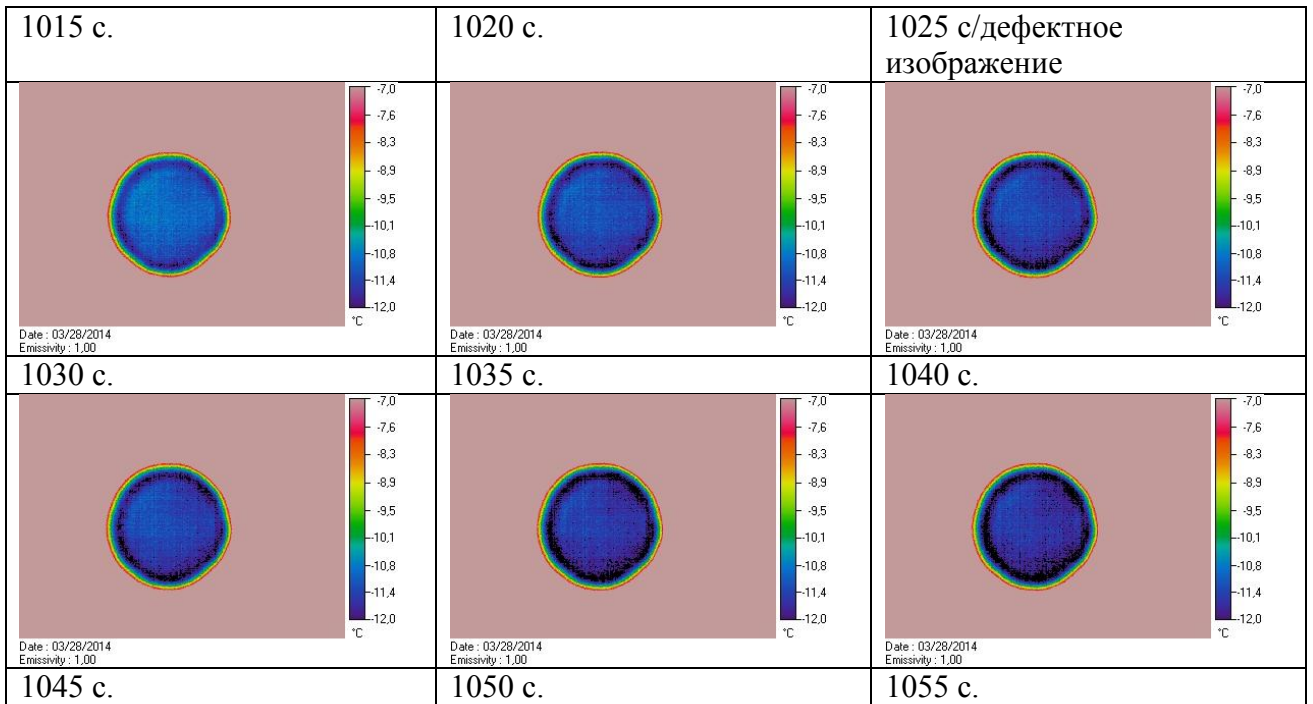












**Замораживание воды эмульгированной в нефти ВЕМ;  
происходило в интервале 470-505 с. Температурные профили на поверхности образца  
показаны сплошными линиями слева и в нижней части изображения.  
На пересечении линий указана температура в данной точке.**

