

На правах рукописи



СТОПОРЕВ Андрей Сергеевич

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В НЕФТЯНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор химических наук, заведующий лабораторией
Манаков Андрей Юрьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник центра добычи газа
Истомин Владимир Александрович
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», г. Москва

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Кидяров Борис Иванович
ИФП СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация

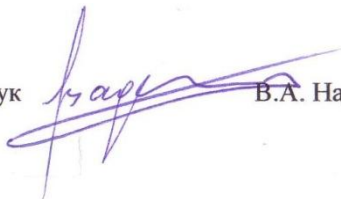
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

Защита диссертации состоится «11» мая 2016 года в 10-00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «26» февраля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 анти-агломерирующих 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. Понимание процессов, которые могут протекать в многофазных потоках нефть–рассол–попутный газ, перекачиваемых по промысловым трубопроводам, требуется для разработки глубоководных морских нефтегазовых месторождений и, особенно, освоения углеводородных ресурсов на Арктическом шельфе. В условиях низких температур и высоких давлений в таких системах происходит формирование сложных асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО) и газовых гидратов. Это может привести к закупориванию трубопровода, остановке добычи, авариям и даже 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 компонентов нефти, сорбирующихся на поверхности капель воды и гидратных частиц, на кинетические характеристики процессов образования и разложения гидратов; (3) влияние нефтяной матрицы на кинетические характеристики процессов образования и разложения гидратов (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, диоксид углерода, 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 (ИХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИХ 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. (ИХ 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 транспортировки 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 работ связано с разработкой и исследованием механизма действия упомянутых выше «малодозовых ингибиторов гидратообразования» – кинетических ингибиторов и анти-агломерантов. В целом данное направление 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 ранее 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. исследование 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 процесса гетерогенной нуклеации гидратных частиц в водонефтяных эмульсиях и влияния на нуклеацию компонентов среды, адсорбирующихся на межфазных границах. Показано, что наличие нефтяной матрицы не влияет на равновесные условия образования в ней гидратов.

Практическая значимость. Непосредственный практический выход результаты данной работы могут найти 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 (для сравнения) в ряде модельных нефтеподобных систем и, соответственно, суспензии газовых гидратов в этих дисперсионных средах. Синтез суспензий гидратов в нефтях осуществлялся по апробированным методикам, разработанным в лаборатории клатратных соединений ИНХ 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 под давлением 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 агрегации 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 заключалась в построении 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 и отдельных каплях. Характеризация эмульсий проводилась путем построения распределения капель по размерам и расчета площади межфаз-

ной поверхности по данным оптической и сканирующей электронной микроскопии.

На защиту выносятся:

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

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 характеризации 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), Молодежной конференции «Международный год химии» (Казань, 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), Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 110-летию со дня рождения академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2012), International

Conference on Oil, Gas and Petrochemical Engineering (Istanbul, Turkey, 2013; certificate of oral presentation), 6-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 2013), 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 «III 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 краткие статьи и тезисы 20 докладов, из которых 10 приведены в списке работ.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору публикаций по исследованию газовых гидратов. Рассмотрены данные о структурах, фазовых диаграммах, особенностях нуклеации, роста и разложения гидратов в системах вода–газ и вода–нефть–газ. Отдельные части обзора литературы посвящены химии нефти и изучению эффекта самоконсервации газовых гидратов. На основе анализа литературных данных приводится заключение об актуальности данной тематики, и определяются основные направления исследования.

Во *второй главе* приведена экспериментальная часть работы, в которой описаны используемые реактивы и нефти (табл. 1), методики приготовления эмульсий вода/нефть¹ (все эмульсии вода/нефть готовились в соотношении 1:1 по массе), синтеза суспензий гидрат/нефть² (органическая жидкость), отмывки гидрата метана от матицы нефти, получения гидратной пробки в проточном реакторе и методы исследования физико-химических свойств изучаемых систем. В качестве органических жидкостей сравнения были выбраны разные по химической природе декан, толуол и их смеси с АСПО, в качестве поверхностно-активного вещества (**ПАВ**) для стабилизации некоторых эмульсий – гидрофобный неионогенный Span 80 сорбитан моноолеат (Sigma Aldrich).

Для выполнения работ привлекалось следующее оборудование и экспериментальные установки: сканирующий электронный микроскоп ТМ-1000 (Hitachi), оптические микроскопы, 4-я станция СИ ускорителя ВЭПП-3 ($\lambda = 0.3685 \text{ \AA}$), дифрактометр Bruker D8 Advance ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$),

¹ Эмульсия вода/нефть – эмульсия обратного типа, где дисперсионной средой является нефть, а дисперсной фазой – капли воды.

² Суспензия гидрат/нефть – суспензия, где дисперсионной средой является нефть, а дисперсной фазой – частицы газового гидрата.

оборудованный низкотемпературной приставкой ТТК 450 Anton Paar, тепловизор NEC-San, дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 HP Phoenix (Netzsch). Остальное экспериментальное оборудование является авторским и изготовлено в ИНХ СО РАН: автоклавы высокого давления для синтеза образцов суспензий гидрат/нефть, установки скачка давления для определения равновесных условий образования/разложения гидратов, термоволюмометрии для прямого определения состава гидрата и характера разложения образца, термического анализа под давлением для изучения нуклеации гидрата метана и проточный реактор, позволяющий получать и извлекать гидратную пробку с целью дальнейшего изучения.

Т а б л и ц а 1

Характеристики исходных нефтей и эмульсий

Нефть / Свойство	ЮТМ	ВчМ	ГМ	СМ	СМ АВ-4	ММ	ВЕМ	ВМ	УМ	РМ
ω_a	Отс.	0.1	2.2	1.1	1.5	0.5	0.7	2.6	9.9	-
ω_n	-	2.3	5.1	4.2	1.9	-	3.6	-	1.1	3.7
ω_c	7.6	19.7	5.1	7.7	10.7	4.0	6.8	7.7	31.1	-
$T_{nm}, ^\circ\text{C}$	< -30	-43	+6	-16	-	-	-	-	-	-
$\rho_n, \text{кг/м}^3$	819	858	863	842	865	841	834	879	965	826
$\eta_n, \text{мПа}\cdot\text{с}$	55.8	19.3	25.1	-	17.3	-	-	-	7062.0	-
$\rho_s, \text{кг/м}^3$	908	919	931	890	-	890	880	930	990	-
$\eta_s, \text{мПа}\cdot\text{с}$	109	184.9	130.8	25.2	-	45.5	7.5	12.9	5060.0	-
$d (\Delta d)$ 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
$S, \text{м}^2$	0.04	0.26	0.34	0.20	0.08	0.22	0.13	0.26	0.11	0.08

Примечание. $\omega_a, \omega_n, \omega_c$ – содержание асфальтенов, парафинов и смол соответственно (масс.%); T_{nm} – температура потери текучести; ρ_n, ρ_s – плотности нефти и эмульсии; η_n, η_s – вязкости нефти и эмульсии; $d (\Delta d)$ – средний диаметр капли воды (стандартное отклонение); S – площадь поверхности вода-нефть на 1 г воды; **ЮТМ, ВчМ, ГМ, СМ, СМ АВ-4, ММ, ВЕМ, ВМ, УМ, РМ** – Юрубчено-Тохомское, Верхнечонское, Герасимовское, Советское, Советское (скважина АВ-4), Мамонтовское, Ван-Еганское, Вахское, Усинское и Рыбальное месторождения нефти, соответственно

Третья глава состоит из 4 разделов, в которых освещены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение.

Равновесные условия образования гидратов из водонефтяных эмульсий

Методом скачка давления были исследованы равновесные моновариантные кривые богатая водой жидкость–газовый гидрат–газ для гидратов, образующихся в системах углеводородный газ (метан, этан, пропан, смеси углеводородов 1 и 2)–эмульсия вода/нефть (**смесь 1:** метан – 69.6%, этан – 21.6%, пропан – 8.8%; **смесь 2:** 64.6%, 25.1%, 10.3%, соответственно), проведено сравнение полученных данных с литературными [1].

В случае работы со смесями газов экспериментальные результаты сравнивались с расчетными данными, полученными при помощи программы HYDOFF (1998 г, Colorado school of mines, Golden, USA) в интервале давлений от 0.5 до 4.8 МПа (ошибка расчета температур разложения для трехкомпонентных газовых смесей, а также в присутствии сырой нефти и газового конденсата близка к 1°C, давления – 10% [2]). Анализ полученных данных показал, что наличие нефти не влияет на равновесные условия гидратообразования в случае метана и этана, тогда как для пропана и газовых смесей экспериментально регистрируются заметные отличия условий гидратообразования в водонефтяных эмульсиях и объемной фазе воды (рис. 1). Отметим, что при гидратообразовании в системе нефть ЮТМ–смесь 2 экспериментальные точки регистрировались ниже равновесных (как и в работе [3]), во всех остальных случаях (для систем газовая смесь (пропан)–эмульсия вода/нефть) смещение было противоположным. Эффект не зависел от использовавшихся в экспериментах скоростей нагрева образца.

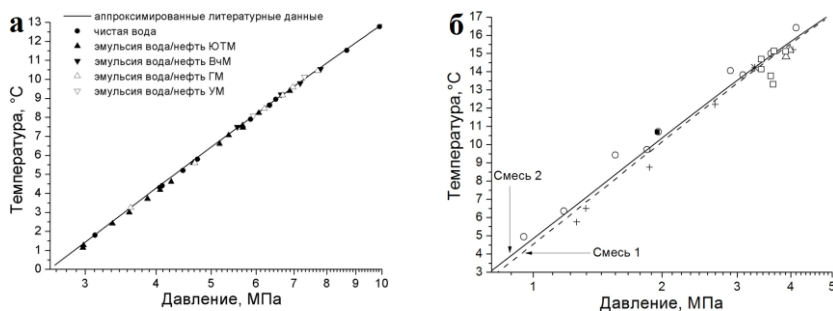


Рис. 1. Равновесные условия образования гидрата метана кубической структуры-I (а); Сравнение расчетных данных по гидратам кубической структуры-II, образованным смесями углеводородных газов, с нашими экспериментальными значениями (б):

- + – чистая вода–смесь 1; x – чистая вода–смесь 2; o – эмульсия вода/нефть ЮТМ–смесь 1;
- – эмульсия вода/нефть ЮТМ–смесь 2; Δ – эмульсия вода/нефть ВчМ–смесь 2;
- – эмульсия вода/нефть ММ - смесь 2.

Шкала давлений приведена в логарифмическом масштабе

Понижение температуры, по-видимому, обусловлено различной растворимостью компонентов газовой смеси в нефти и, соответственно, изменением состава газовой фазы и образованием гидрата с другим составом. Превышение температуры над её равновесным значением, скорее всего, имеет 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. Таким образом, можно сделать вывод, что в нефтяных дисперсных системах влияние нефти на равновесные температуры гидратообразования отсутствует либо мало.

Нуклеация частиц гидрата метана в водонефтяных эмульсиях

Нуклеация частиц гидрата метана и льда изучалась методами термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) под давлением. Полученные кривые ДСК можно разделить на 4 типа.

Тип (I). Рис. 2 (а). Имеется только один асимметричный экзотермический эффект. Процесс начинается с быстрого роста теплового потока, проходит через максимум и начинает относительно медленно спадать. При этом линия теплового потока располагается несколько выше базовой линии до начала эффекта. На стадии нагрева в этом случае всегда регистрируется единственный эндотермический эффект разложения гидрата метана (т.е. наблюдаемый экзотермический пик соответствует образованию гидрата метана). Степень превращения воды в гидрат в этих экспериментах может достигать практически 100%.

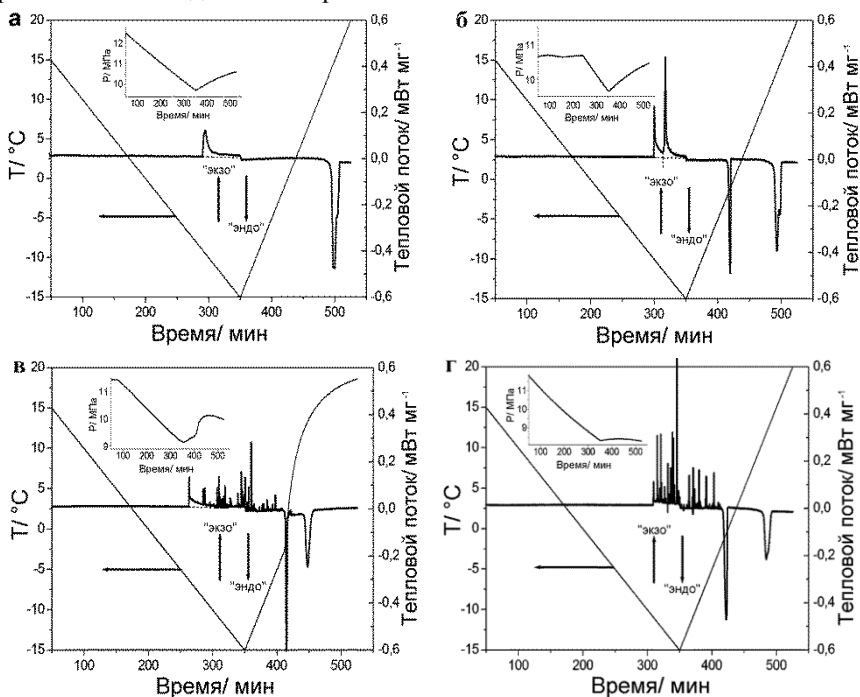


Рис. 2. Кривые ДСК для систем метан–эмульсия вода/нефть; нефть ММ (а,б), нефть ВЕМ (в,г)

Тип (II). Рис. 2 (б). Здесь имеется два асимметричных экзотермических эффекта, схожих по форме с эффектами (I). Первый (при более высокой температуре) относится к образованию гидрата метана. Величина второго экзотермического эффекта (соответствующего более низкой температуре), как правило, больше, чем у первого. На стадии нагрева всегда регистрируется два эндотермических эффекта (плавление льда и разложение 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 эндотермического эффекта соответствующего плавлению льда, соответствующего плавлению льда. Такое соотношение тепловых эффектов соответствует сделанному ранее в работе [4].

Тип (III). Рис. 2 (в). Вначале наблюдается асимметричный тепловой эффект, аналогичный первому экзотермическому эффекту на кривых ДСК типов (II) и (III). Далее наблюдается большое число отдельных мелких эффектов, проявляющихся и на стадии охлаждения и на стадии нагрева. На стадии нагрева также регистрируется оба эндотермических эффекта (плавление льда и разложение гидрата метана).

Тип (IV). Рис. 2 (г). Наблюдается большое число отдельных мелких экзотермических эффектов (0.05 – 10 Дж), проявляющихся и на стадии охлаждения и на стадии нагрева. При дальнейшем нагреве здесь всегда регистрируется оба эндотермических эффекта.

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) указывают, что преимущественно здесь образуется лед, а гидрат в этих экспериментах мог образоваться на стадии плавления льда.

Таким образом, на стадии нагрева во всех экспериментах наблюдалось либо плавление льда с последующим разложением гидрата метана, либо только разложение гидрата метана (положение эндотермических эффектов в пределах ошибки соответствовало ожидаемым для разложения гидрата метана и льда при данном давлении [1]). Отметим, что тип регистрируемой кривой определяется сортом нефти, взятой для приготовления эмульсии. Для нефтей ВМ и ММ наблюдались кривые типов (I) и (II), для нефти СМ – (I), (II) и (III), для нефти ВЕМ – (III) и (IV), причем кривые типов (III) и (IV) для подобных систем не были описаны в литературе.

Наблюдаемое поведение можно объяснить на основе двух предположений: (1) рост гидрата на каждой капле эмульсии происходит согласно «оболочечной» модели, детально разработанной, например, в работе [5];

(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. Возможность вторичной нуклеации ранее также упоминалось в работе [6]. Величина области гидратообразования и скорость ее распространения лимитируется прочностью границы между каплями эмульсии и особенностями взаимного расположения капель, т.е. эти величины являются (до некоторой степени) случайными. Весьма вероятно, что фактором, ограничивающим распространение зоны гидратообразования, может быть и израсходование растворенного в нефти метана, доступного для реакции. 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. В целом, принципиальные различия между процессами, приводящими к появлению кривых ДСК типов (I)-(IV) отсутствуют. Различается только объем образца, вовлекаемый в гидратообразование при появлении на одной из капель эмульсии зародыша гидрата.

Нуклеация льда на одной из не затронутых гидратообразованием капель воды приводит к частичному либо полному превращению оставшихся

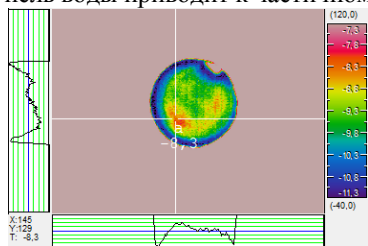


Рис. 3. Термическое изображение замерзания воды, эмульгированной в нефти ВЕМ. Диаметр образца 10 мм

(рис. 3), что хорошо согласуется с кривыми ДСК для нефти ВЕМ, относящимися к типу (IV). Увеличение температуры, наблюдавшееся в данных

«горячих пятнах», составляло около 0.5°C .

Согласно изложенным выше соображениям о механизмах образования гидрата метана и льда в исследуемых эмульсиях, начало фиксируемых нами экзотермических эффектов соответствует моменту появления первого закритического зародыша соответствующей фазы в одной из капель образца. Таким образом, закономерности процессов нуклеации льда и гидрата в исследуемых эмульсиях можно анализировать, построив кривые выживания – функции распределения времен (для экспериментов при постоянном переохлаждении) либо величин переохлаждения (для экспериментов при переменном переохлаждении), соответствующих началу экзотермических эффектов.

В случае экспериментов с постоянным переохлаждением, процесс нуклеации гидрата метана может быть описан следующим уравнением:

$$\ln(N_u/N_0) = -J' S(t - t_0). \quad (1)$$

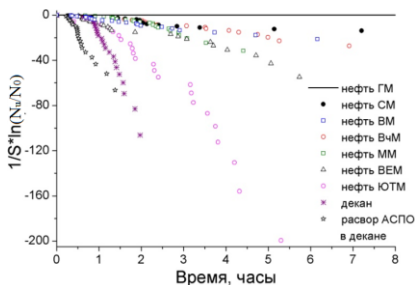


Рис. 4. Кривые выживания при гидратообразовании в системах метан–эмульсия вода/нефть при $T=-5^{\circ}\text{C}$ и $P=12$ МПа (обозначение дисперсионных сред приведено на рисунке)

Здесь J' – скорость нуклеации на поверхности вода–нефть, S – площадь поверхности контакта водной и органической фаз, t_0 – время, в течение которого температура образца принимает заданное значение T , N_0 – общее количество образцов, $N_u = N_0 - n$ – количество образцов, в которых не образовались зародыши к моменту времени t . Рассчитанные скорости нуклеации приведены в табл. 2. Сравнение данных табл. 2 со скоростью нуклеации гидрата метана на свободной поверхности воды [7] показывает, что она

в 3000 раз превышает скорость нуклеации гидрата метана в эмульсии вода/декан и $1.1 \cdot 10^5$ раз выше, чем скорость нуклеации гидрата метана в эмульсии на основе нефти СМ. Поскольку образование первых центров

Т а б л и ц а 2

Скорости нуклеации гидрата метана в водонефтяных эмульсиях при постоянном переохлаждении, $\cdot 10^3, \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$

Декан	Декан-АСПО	ЮТМ	ММ	ВЕМ	ВчМ	ВМ	СМ	ГМ
22.88	16.31	11.87	2.71	2.41	1.21	1.11	0.61	0

кристаллизации протекает путем гетерогенной нуклеации на самых активных центрах образца (в природных нефтях можно ожидать появления широкого спектра примесей, которые могут выступать в качестве центров зародышеобразования), из уравнения для скорости нуклеации в изобари-

ческих условиях:

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

(где ν – частота встраивания строительных блоков в зародыш, c – концентрация центров нуклеации в системе, $z \approx 0.01 \div 1$ – фактор Зельдовича, ΔT – величина переохлаждения, T – температура, B – постоянная, которая зависит от свойств гидрата и поверхностного натяжения границы раздела зародыш–субстрат при гетерогенной нуклеации) можно предположить, что резкое снижение скорости нуклеации, наблюдаемое для водонефтяных эмульсий, обусловлено снижением произведения $z\nu$ в уравнении (2). Интересно, что нуклеация частиц гидрата метана в растворе декан-АСПО происходит быстрее, чем в чистом декане (рис. 4), в то время как скорости нуклеации этих частиц в данных системах имеют обратную тенденцию (J' (декан) $>$ J' (декан-АСПО), табл. 2). Это, по-видимому, связано с тем, что период нестационарности (время достижения постоянной скорости нуклеации [8]) для раствора декан-АСПО меньше такового для декана. Одной из причин уменьшения данного периода является увеличение концентрации активных центров нуклеации гидратов. Это может быть вызвано наличием в системе декан-АСПО минеральных и парафиновых частиц, а также ассоциатов асфальтенов в коллоидной форме, которые могут выступать в качестве таких центров [9].

В качестве примера кривых выживания, полученных при постоянной скорости охлаждения (0.14°C/мин), рассмотрим таковые для различных по химической природе дисперсионных сред (табл. 3, рис. 5). Кривые Д и Т практически совпали (рис. 5). Кривые СМ АВ-4, СМ АВ-4_Д и СМ АВ-4_Т1 также расположены достаточно близко. В то же время, центральные части

Т а б л и ц а 3

Состав и свойства дисперсионных сред

Среды \ Свойство	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	-
СМ-АВ-4	-	-	0.5	0.5	0.75	1
d (Δd), мкм	38 (16)	32 (14)	35 (17)	40 (25)	34 (18)	37 (23)
S^* , м ²	0.051	0.063	0.048	0.030	0.046	0.035
η_{sp} , мПа·с	0.85	0.56	2.55	1.53	-	17.27
ρ_{sp} , кг/м ³	730	867	975	866	-	865

Примечание. S^* – площадь поверхности вода–нефть в образце; все составы приведены в массовых долях

этих кривых сдвинуты на 3-4°C в область более высоких температур по сравнению с кривыми Д и Т. Причиной, объясняющей заметные отклонения, наблюдающиеся для кривой СМ-АВ-4_Т2, наиболее вероятно является не поддающееся контролю укрупнение капель воды в данной эмульсии в ходе эксперимента (наблюдалось только в этой эмульсии).

Можно отметить, что кривые Д и Т 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 составом соответствующих образцов. Выражение для скорости нуклеации в таких системах можно записать в следующем виде:

$$J = K_v e^{\frac{-B_v}{T(\Delta T)^2}} + K_s e^{\frac{-B_s}{T(\Delta T)^2}} + \sum_k K_k e^{\frac{-B_k}{T(\Delta T)^2}} \quad (3)$$

Здесь K_i и B_i – константы для нуклеации частиц гидрата в объеме водного раствора образца, на поверхности капель воды и твердых частиц k -го сорта в образце, соответственно. Характерная особенность суммы экспонент (уравнение (3)) заключается в том, что в небольшом температурном интервале может превалировать одно из слагаемых. В результате

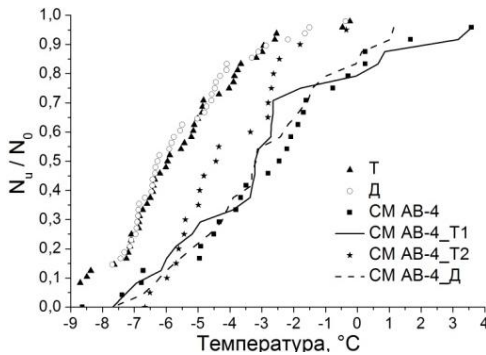


Рис. 5. Кривые выживания для образования гидрата метана в различных дисперсионных средах (обозначение дисперсионных сред приведено на рисунке)

зависимость $J(T)$ можно аппроксимировать кусочно-гладкой кривой, фрагменты которой разделены точками излома. Разные фрагменты кривой выживания при этом соответствуют реализации разных механизмов нуклеации (нуклеации на разных центрах). Таким образом, практически полное совпадение кривых выживания Т и Д возможно только в случае близких содержаний и активностей центров гетерогенной нуклеации в этих системах. По-видимому, это связано с модификацией молекулами ПАВ поверхности твердых частиц, находящихся на границе вода–нефть. Их поверхности при этом приобретают сходные свойства и, соответственно, близкую активность в качестве нуклеанта. Нельзя исключить, что нуклеация гидрата может происходить и непосредственно на границе контакта воды и органической фазы. Кривые выживания для нефти и дисперсионных сред, содержащих нефть (кривые CM AB-4, CM AB-4_Д и CM AB-4_T1), смещены в область более низких переохлаждений относительно кривых Т и Д. Близкое по величине смещение и наклон кривых выживания для всех четырех образцов также указывает на сходство имеющихся в этих системах центров нуклеации. Наиболее вероятная причина этого связана с формированием слоя адсорбированных тяжелых компонентов нефти (асфальтенов, смол, парафинов) на границе контакта вода–нефть. Эти же компоненты могут обволакивать и поверхности, находящиеся вблизи ад-

сорбционного слоя твердых частиц. Некоторые компоненты, формирующие адсорбционный слой, способны самостоятельно или после адсорбции на твердых частицах, имеющихся в системе, создавать благоприятные для нуклеации гидрата поверхности [9]. Вместе с тем, наличие ярко выраженных особенностей на кривых выживания указывает на случайный характер формирования подобных центров нуклеации. Формирование заметно различающихся по активности центров нуклеации может происходить за счет неконтролируемых нами изменений состава исходных фаз или объема в условиях приготовления эмульсии.

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

Увеличение содержания в нефти смолисто-асфальтовых веществ и парафинов приводит, в целом, к уменьшению скорости образования гидрата из соответствующей эмульсии. Наиболее вероятно, что наблюдаемые

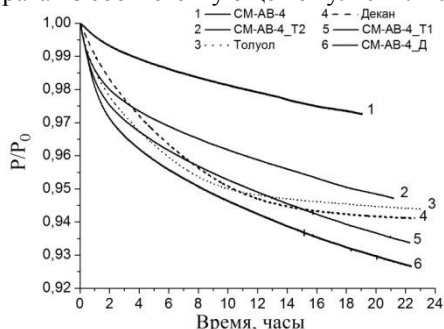


Рис. 6. Кривые газопоглощения при образовании гидрата метана из различных эмульсий (типы дисперсионных сред приведены на рисунке), нормированные на давление начала гидратообразования

закономерности связаны с ограничением диффузии метана к поверхности воды из-за увеличения вязкости нефти. Однако, скорость и продолжительность роста гидрата на разных стадиях (зарастание свободной поверхности капель воды и дальнейшее прорастание гидрата внутрь капель) значительно различается в зависимости от вида дисперсионной среды (рис. 6). Наиболее вероятно, что состав среды влияет на морфологию слоя гидрата, формирующегося на поверхности капель воды, что может облегчать (затруднять)

диффузию газа через гидратную корку к свободной воде.

Исследование процессов разложения суспензий гидрат/нефть при температурах ниже 0°С

Экспериментально показано, что в случае суспензий гидрат метана/декан (толуол) самоконсервация не наблюдается, однако, происходит некоторое смещение температуры начала разложения гидрата (различное для каждой среды). В то же время в нефтяных суспензиях происходит эффективная самоконсервация мелких (несколько десятков микрометров) частиц гидратов. Типичная кривая газовыделения для суспензий гидрата в нефти показана на рис.7. Газовыделение проходит в 3 этапа. Стадия (1) проявляется и для нефти без гидрата (рис. 7) и соответствует распаду

пересыщенного раствора метана в нефти. По данным порошковой дифрактометрии, этап (2) соответствует частичному разложению гидрата метана, этап (3) – его полному разложению. Поскольку полное разложение гидрата метана происходит только при таянии льда, это явление, по-видимому, связано с образованием плотной ледяной оболочки на поверхности частиц гидрата в суспензии. При этом формированию этой оболочки способствует слой

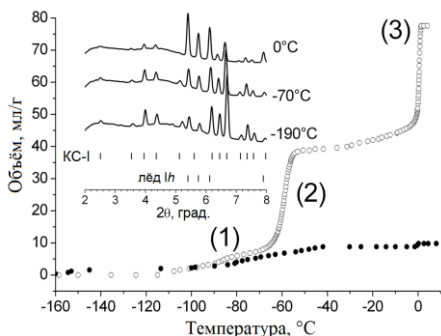


Рис. 7. Порошковые дифрактограммы суспензии гидрат метана/нефть ВчМ ($\lambda = 0.3685 \text{ \AA}$) и сравнение кривых термоволомометрии для данной суспензии (○) и полученной в «холостом» эксперименте с эмульсией вода/нефть ВчМ, насыщенной метаном в условиях, исключающих гидратообразование (●). (1), (2) и (3) соответствуют разным стадиям выделения газа из образца

тяжелых амфифильных компонентов нефти (асфальтены, смолы, нафтеновые кислоты), которые адсорбируются на поверхности гидратных частиц. Это утверждение основано на результатах экспериментов по отмывке гидрата метана от матрицы нефти, смешивания мелкодисперсного порошка чистого гидрата метана с нефтью под давлением и разложения суспензий гидрата метана в модельных жидкостях (декан, толуол, декан-АСПО, СМ АВ-4_Д, СМ АВ-4_Т1(2)), демонстрирующих зависимость процесса самоконсервации от наличия компонентов,

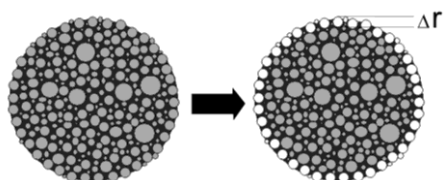


Рис. 8. Схематическое представление процесса разложения суспензий гидрат метана/нефть. Чёрным отмечена нефть, серым – гидрат метана, белым – лёд. Δr – толщина слоя, в котором гидрат метана перешел в лёд

способных сорбироваться на поверхности гидрата. Помимо этого было показано, что соотношение газа, выделившегося на стадиях (2) и (3) зависит от размера частиц суспензии и, в пределе, практически весь гидрат (до 97%) разлагается при 0°C. На основе полученных результатов была предложена модель разложения гидрата в нефти (рис. 8). Предполагается, что на стадии (2) разлагаются только частицы гидрата, непосредственно соприкасавшиеся с поверхностью частиц суспензии, а частицы гидрата, полностью погруженные в нефтяную матрицу, подвергались самоконсервации.

Основываясь на данных, полученных для гидрата метана, было сделано предположение, что в нефтях возможна самоконсервация гидратов

любых газов. Данная гипотеза была успешно подтверждена на примерах гидратов этана, пропана (ранее считалось, что гидраты этих газов не подвергаются самоконсервации [10]), смеси **2** и диоксида углерода. Таким образом, результаты работы свидетельствуют о принципиальной возможности контроля кинетической стабильности частиц газовых гидратов путем адсорбции на их поверхности специально отобранных компонентов. На основании неизвестного ранее явления эффективной самоконсервации мелкодисперсных частиц гидратов в нефтях был предложен метод извлечения гидрата метана из автоклава при температуре -20°C (равновесное значение при атмосферном давлении составляет -80°C). Это позволило разработать методики отмывки гидрата метана от матрицы нефти и получения гидрата из водонефтяной эмульсии в проточном реакторе и его извлечения. В дополнение к этому была предложена установка, позволяющая проводить смешивание чистого гидрата с газонасыщенной нефтью под давлением. Предложенные методики позволяют выделять компоненты нефти, сорбирующиеся на поверхности гидратных частиц и (в дальнейшем) изучать их активность по отношению к образованию/разложению газовых гидратов.

В **заключении** обобщены полученные результаты и указаны возможные области их применения как в фундаментальной, так и в прикладной области.

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 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 критического

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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Стопорев А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Стрелец Л.А., Аладко Е.Я. Зависимость скоростей образования и *P-T* областей устойчивости нефтяных суспензий гидрата метана от состава нефтей. // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, №3. – С. 169-175.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Стопоров А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К. Газовые гидраты в нефтяных суспензиях: нуклеация, рост, разложение // Всероссийская научная конференция с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум»: Тез. докл. – Улан-Удэ, 2015. – С. 132-133.
 8. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Strelets L.A., Kosyakov V.I., Shestakov V.A. Kinetics of methane hydrate nucleation process in water-in-oil emulsions // Proc. of the 15th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-15). – Warsaw, Poland, 2015.
 9. Стопоров А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Полухов Д.М. Изучение равновесных кривых вода–газовый гидрат–газ в системах углеводородный газ–эмульсия воды в нефти // 10-й Всероссийский симпозиум «Термодинамика и материаловедение»: Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 83.
 10. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Strelets L.A., Kosyakov V.I., Shestakov V.A. Significance of the disperse medium in the nucleation process of methane hydrate in water-in-oil emulsions // Proc. of International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues. – Novosibirsk, Russia, 2015. – P. 49.
 11. 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.
 12. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K. Gas hydrate challenges of offshore oil and gas production // Proc. of Minerals of the ocean-7 & Deep-sea minerals and mining-4. – Saint-Petersburg, Russia, 2014. – P. 114-116.
 13. Стопоров А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Полухов Д.М. Самоконсервация газовых гидратов в нефтяных суспензиях // Всероссийская конференция «Газовые гидраты в экосистеме Земли 2014»: Тез. докл. – Новосибирск, 2014. – С. 51.
 14. Стопоров А.С., Манаков А.Ю., Алтунина Л.К., Богословский А.В., Полухов Д.М. Изучение поведения диспергированных в нефтях гидратов метана и этана при температурах ниже 0°C // 6-я Всероссийская научно-практическая конференция «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»: Тез. докл. – Томск, 2013.
 15. Stoporev A.S., Manakov A.Yu. Effective Self-Preservation of Methane Hydrate Particles in Crude Oils // World Academy of Science, Engineering and Technology. Proc. of International Conference on Oil, Gas and Petrochemical Engineering. – Istanbul, Turkey, 2013. – V. 78. – P. 1363-1366.

Список цитируемой литературы:

- [1] Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd edition. – London, New-York: CRC Press, Boca Rator, 2008. – 731 p.
- [2] Ballard A.L., Sloan E.D. Hydrate phase diagram for methane+ethane+ propane mixtures // Chem. Eng. Sci. – 2001. – V. 56. – P. 6883-6895.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Kashchiev D., Firoozabadi A. Nucleation of gas hydrates // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 243, № 3-4. – P. 476-489.
- [8] Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. – Новосибирск: «НАУКА» Сибирское отделение, 1979. – 136 с.
- [9] Gao S. Investigation of Interactions between Gas Hydrates and Several Other Flow Assurance Elements // Energy Fuels. – 2008. – V. 22. – P. 3150-3153.
- [10] 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.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Манакову А.Ю., 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) – ДСК; к.ф.-м.н. Юношеву А.С. (ИГиЛ СО РАН) – РФА замороженных суспензий; к.х.н. Огиенко А.Г. (ИНХ СО РАН) и Красникову 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.

СТОПОРЕВ АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ В НЕФТЯНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 19.02.2016

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 12
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090