

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ЯКУТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК»
ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ НЕФТИ И ГАЗА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

На правах рукописи

КОРЯКИНА ВЛАДИЛИНА ВЛАДИМИРОВНА

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ
ПРИРОДНОГО ГАЗА В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Шиц Елена Юрьевна

Якутск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Гидраты газов.....	12
1.1.1. Структура и свойства газовых гидратов.....	12
1.1.2. Условия образования/разложения и устойчивость газовых гидратов ..	17
1.2. Эмульсии нефтей: классификация, свойства, получение, разделение	22
1.2.1. Типы эмульсий, их получение и свойства	22
1.3. Особенности гидратообразования в эмульсиях нефтей обратного типа	28
1.3.1. Нуклеация и кинетические модели гидратообразования в водонефтяных эмульсиях обратного типа	28
1.3.2. Влияние массового соотношения нефтяной и водной фаз на процесс гидратообразования в эмульсиях нефтей.....	36
1.3.3. Устойчивость водонефтяных эмульсий обратного типа в процессе образования/разложения гидратов газов	38
1.3.4. Морфология гидратов углеводородов	41
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	45
2.1. Объекты исследований и их основные характеристики	45
2.2. Методики экспериментов	49
2.2.1. Методика получения водонефтяных эмульсий (ВНЭ)	49
2.2.2. Методика получения и разложения гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях в ячейках высокого давления (ЯВД).....	51
2.2.3. Методика исследования процессов образования и разложения гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)	57

2.2.4. Методика дисперсного анализа ВНЭ до и после образования в их среде гидрата природного газа	62
2.2.5. Методика газохроматографического анализа газовой фазы, полученной после разложения гидратов в ВНЭ.....	63
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ	65
3.1. Изучение процесса образования гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях в ячейках высокого давления (ЯВД).....	65
3.2. Изучение кинетических параметров процесса образования и разложения гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (ДСК ВД)	72
Выводы по главе 3.....	93
ГЛАВА 4. СОСТАВ, СОДЕРЖАНИЕ, МОРФОЛОГИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ	94
4.1. Исследование морфологии и содержания гидратов природного газа, полученных в эмульсиях нефти	94
4.2. Состав гидратов природного газа и термодинамические условия их образования в эмульсиях нефти	99
Выводы по главе 4.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	109
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 20Н:80В В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	125
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 – ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 40Н:60В В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	126

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 – ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 60Н:40В В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	127
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 – ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 80Н:20В В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА	128
ПРИЛОЖЕНИЕ 5 – ДСК-ТЕРМОГРАММА ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 80Н:20В	129

СОКРАЩЕНИЯ

a – коэффициент Розина-Раммлера;

A_{Sp} – коэффициент Пирсона;

c_i – степень насыщения гидратной фазы i -ым компонентом природного газа;

D – диаметр капель, мкм;

H – энтальпия, Дж/г;

K – константа скорости, мин⁻¹;

l – толщина пленки гидрата, мкм;

N – количество капель воды в эмульсии;

n – показатель Авраами;

n_{hyd} – гидратное число;

$S_{уд}$ – удельная площадь, м²/г;

α_{macro} – газопоглощение при синтезе в ячейке высокого давления;

α_{micro} – газопоглощение при синтезе в ячейке ДСК-калориметра;

γ – степень связывания воды в гидрат, %;

Γ – удельное газосодержание, мл/г;

θ – степень заполнения полостей гидрата;

v – количество газа, моль;

φ_n – коэффициент вариации,

ω – массовое содержание воды в водонефтяной эмульсии, масс. %.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Газовые гидраты – особый класс клатратных нестехиометрических соединений различных газов и воды, образующихся и устойчиво существующих в условиях низких температур и высоких давлений.

Среди этого класса соединений наибольший интерес, в настоящее время, вызывают широко распространенные на Земле гидраты природных газов, физико-химические свойства которых наиболее подробно изучены на примере образования гидратов при взаимодействии модельных газов (как правило, метана) и водных растворов различных веществ (солей и/или ПАВ).

Кроме объемных водных растворов, одной из естественных сред потенциального образования гидратов природных газов являются водонефтяные эмульсии и суспензии. Кинетические и термодинамические параметры нуклеации, роста и диссоциации газогидратных частиц в эмульсионных средах имеют свои отличия и особенности в виду наличия нефтяной матрицы. Так, например, вязкостные свойства нефтяной матрицы оказывают существенное влияние на продолжительность индукционного периода в процессе образования гидратов метана, скорость и степень превращения воды в клатратное соединение.

Несмотря на интенсивное изучение процесса гидратообразования в водонефтяных системах, физико-химические особенности образования и диссоциации гидратов смесей углеводородных газов, в том числе природного происхождения, в эмульсиях нефтей остаются до конца невыясненными, кроме того, не установлена взаимосвязь содержания воды и типа эмульсии с термодинамическими условиями и скоростями образования гидратов природного газа с их устойчивостью, составом и морфологией.

Знание фундаментальных физико-химических параметров, механизма процессов образования/диссоциации, свойств гидратов природных газов, получаемых в эмульсиях нефтей является одним из ключевых факторов успешного и эффективного освоения высокообводненных нефтегазовых месторождений,

расположенных в регионах Крайнего Севера, Восточной Сибири и Арктики путем создания принципиально новых методов предотвращения образования твердых отложений, а также для совместной транспортировки нефти и природного газа в суспендированной газогидратной форме.

Степень разработанности проблемы

В большинстве работ исследования кинетики, термодинамических условий гидратообразования в среде водонефтяных эмульсий, как правило, проводятся на модельных системах, например, простых гидратов метана структуры КС-I. При этом синтез гидратов осуществляется в среде обратных эмульсий нефти путем принудительного перемешивания жидкой и газовой фаз.

Было установлено, что скорость гидратообразования в эмульсиях нефтей возрастает с ростом скорости перемешивания и степени переохлаждения системы. Также было показано, что наличие нефтяной фазы в эмульсиях не влияет на термодинамические условия образования простых гидратов газов, а наличие в составе нефти асфальто-смолопарафиновых веществ, а также синтетических ПАВ, влияет на скорость гидратообразования и морфологию растущих гидратных частиц.

Исследований кинетики и механизмов гидратообразования без принудительного перемешивания в ходе синтеза, а также состава и нативной морфологии гидратов природного газа структуры КС-II, получаемых в обратных эмульсиях нефтей без добавления синтетических эмульгаторов, во всем концентрационном диапазоне содержания водной фазы, ранее не проводилось. Кроме того, не изучалась эффективность разделения обводненной нефти посредством гидратообразования, не была исследована морфология гидратных образований, сформированных природным газом в среде эмульсий нефти.

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

С этой целью в работе поставлены и решены следующие научно-исследовательские **задачи**:

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

Объектом исследования в работе являются гидраты природного газа, полученные в водных эмульсиях нефти.

Предметом исследования являются особенности процессов образования и разложения гидратов природного газа в водоэмульсионной среде.

На защиту выносятся:

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

Научная новизна результатов исследования заключается:

- Впервые определены зависимости преобладающего механизма нуклеации газогидратов и морфологии их скоплений в системе «вода-в-нефти - природный газ» от количества водной фазы в составе эмульсии нефти;

- Впервые определен стехиометрический состав гидратов природного газа, полученных в эмульсиях нефти с содержанием водной фазы от 20 до 80 мас.%;
- Впервые установлено, что в микрообъемах обратных эмульсий нефти термодинамические условия образования гидрата природного газа не зависят от наличия нефтяной матрицы.

Практическая значимость работы

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

Методология и методы диссертационного исследования

Синтез гидратов природного газа в эмульсиях нефти проводился в ячейках высокого давления, разработанных в лаборатории техногенных газовых гидратов ИПНГ СО РАН.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии высокого давления проведены исследования кинетики и термодинамических условий образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти. Методом газо-адсорбционной хроматографии проведены исследования состава природного газа, а также анализ проб газовых смесей, полученных при разложении синтезированных гидратов. Методом оптической микроскопии произведен дисперсионный анализ водонефтяных эмульсий до и после процесса гидратообразования.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность полученных результатов обеспечивается достаточной сходимостью массива экспериментальных данных.

Также полученные результаты, в пределах ошибки эксперимента, согласуются с известными литературными данными.

О достоверности и значимости основных результатов работы также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Апробация результатов исследования

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

Реализация работы

Работа выполнена в соответствии с научными направлениями ФГБУН Института проблем нефти и газа СО РАН и является составной частью программы фундаментальных исследований программы СО РАН: IX.131.4. «Научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья в Сибири в XXI веке», по направлению IX.131. «Геология месторождений углеводородного сырья, фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа, научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья» (2013-2016 гг. № гос.регистрации 01201356857 и в 2017-2020 гг. № гос.регистрации АААА-А17-117040710035-7).

Личный вклад автора состоит в изучении и анализе современной отечественной и зарубежной научной литературы применительно к изучаемому объекту. Определение цели и задач работы осуществлялась совместно с руководителем.

Синтез газогидратов в ЯВД и ДСК-калориметре, а также аналитические исследования газовых фаз осуществлялись совместно с соавторами.

Обработка полученных данных проведена самостоятельно, а их интерпретация - совместно с научным руководителем и соавторами.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.т.н. Шиц Елене Юрьевне за постоянную поддержку и помощь в работе, а также всем своим коллегам – сотрудникам Института проблем нефти и газа СО РАН, за помощь и участие в исследованиях, результаты которых вошли в настоящую диссертацию.

Публикации по теме диссертации. Результаты исследований отражены в 14 публикациях, включая 7 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, и 7 – в материалах конференций различного уровня.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 7 "Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация" и п.11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 129 страницах и состоит из введения, 4-х глав, выводов, библиографического списка из 149 наименований и 5 приложений. Содержит 32 рисунка и 20 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Гидраты газов

Гидраты газов – объекты супрамолекулярной химии, нестехиометрические соединения воды и газов, в отличие от неорганических гидратов, газовые гидраты представляют собой клатраты, соединения включения, в которых вода выступает в роли «хозяина», а молекулы газа – «гостя» [111,131,86].

1.1.1. Структура и свойства газовых гидратов

Структура газовых гидратов впервые была изучена на примере гидрата сернистого газа $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методом рентгеновской дифракции в 1949 г. в работах von Stackelberg [102]. Позднее структуры гидратов различных газов были изучены методом ЯМР-спектроскопии, что дало новую информацию об их строении [76].

Кристаллическая структура гидратов сформирована из молекул воды, связанных водородными связями, в то время как гостевые молекулы газа стабилизируют всю структуру слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами между ними и молекулами воды. Водные молекулы, сочленяясь друг с другом, формируют ассоциаты-ячейки, в которых атомы кислорода занимают вершины, а водородные связи представляют собой края граней многогранника.

Известно шесть видов многогранников (рисунок 1.1) [94].

Наиболее устойчивые ассоциаты формируются при сочленении молекул воды в виде плоских пятиугольников $(\text{H}_2\text{O})_5$, а при их комбинации – пентагондодекаэдры $(\text{H}_2\text{O})_{20}$, или полости D (рисунок 1.1, (A)). Устойчивость этих ассоциатов объясняется минимальным напряжением в углах между водородными связями, которые составляют 108° , что на 1.5° отличается от тетраэдрического угла в 109.5° , характерного для гексагонального льда, и на 3.5° от угла 104.5° , для молекул воды в свободном состоянии [73].

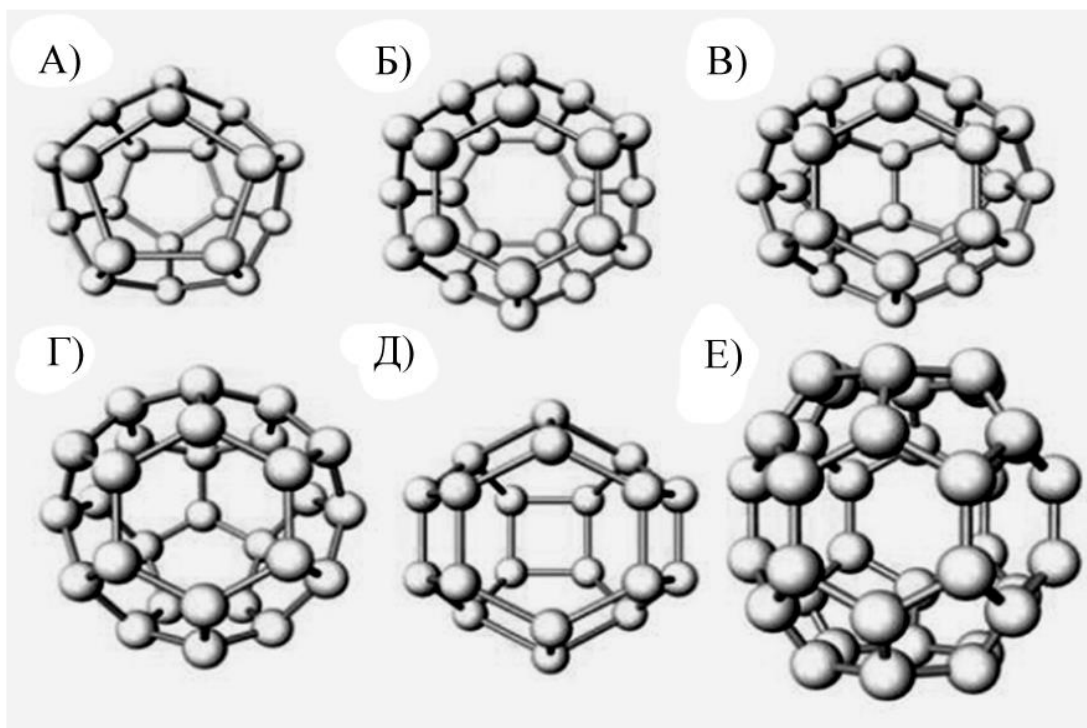


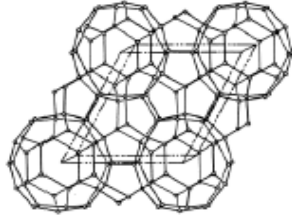
Рисунок 1.1 – Типы полиэдров, образующих водный клатратный каркас газогидратов: А) пентагональный додекаэдр 5^{12} , или полость D, Б) тетраикайдекаэдр $5^{12}6^2$, или полость Т, В) пентакайдекаэдр $5^{12}6^3$, или полость Р, Г) гексакайдекаэдр $5^{12}6^4$, или полость Н, Д) 12-гранный $4^3 5^6 6^3$ -полиэдр, или полость D', Е) 20-гранный $5^{12}6^8$ -полиэдр, или полость Е

Из полостей формируются кристаллические структуры гидратов. Наиболее устойчивые полости D не могут сочетаться комплементарно и полностью заполнять пространство, поэтому она вынуждена сочетаться с энергетически менее выгодными полостями, такими как, например, Т-полости [133].

Водный каркас газогидратов формируется при сочленении полиэдров в ячейки – полости малого, среднего и большого размеров, которые заполняются молекулами газов подходящих размеров. Водные полости, объединяясь между собой в различных комбинациях, дают множество кристаллических структур, наиболее распространенными из которых являются два кубических (КС-I и КС-II) и одна гексагональная структуры (ГС) (таблица 1.1).

Природные газы в зависимости от компонентного состава чаще всего образуют кубические структуры гидратов КС-I и КС-II.

Таблица 1.1 – Параметры элементарных кристаллических решеток кубических структур гидратов газов [128,86,88]

Параметр	Структура КС-1	Структура КС-2	Структура ГС
Пространственная группа	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$P6/mmm$
Вид			
Параметр кристаллической решетки, a , [Å]	$a=12,0$	$a=17,3$	$a=12,3$ $c=10,2$
Количество малых и больших полостей	2 малых и 6 больших	16 малых и 8 больших	3 малых, 2 средних и 1 большое
Количество молекул воды	46	136	34
Свободный диаметр полостей, [Å]	3,95 (малые) 4,33 (большие)	3,91(малые) 4,73 (большие)	3,91(малые) 4,06 (средние) 5,71 (большие)
Гидратное число: - При однократном заполнении больших полостей; - При однократном заполнении малых и больших полостей; - при однократном заполнении только малых полостей	7,67 5,75 -	17,0 5,67 -	3,4 - 6,8
Типичные гидратообразователи	Благородные газы, CH_4 , H_2S , Cl_2 , SO_2 и т.д.	C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, природный газ (с содержанием 0.6-28 об.% C_2H_6 или более 0.2 об.% C_3H_8) и т.д.	$CH_4+(CH_3)_3CSH_2CH_3$, $He+ц-C_5H_{10}$ и т.д.

Кубическая структура гидратов КС-I состоит из 2-х малых D-полостей и 6-ти больших T-полостей, образованных из 46-ти молекул воды, и таким образом имеет формулу $2D \cdot 6T \cdot 46H_2O$, или гидратное число при полном заполнении всех полостей, то есть количество молекул воды на единицу гостевой молекулы, равное

5,75. Малые полости формируются из 9-ти додекаэдров состоящих из 12-ти пятигранников (5^{12}). Большие полости – из 12-ти тетракайдекаэдров (также называемые тетрадекаэдрами), образованных из 12-ти пятиугольников и 2-х шестиугольников ($5^{12}6^2$).

Кубическая структура КС-II формируется из 16-ти малых D-полостей и 8-ми больших H-полостей, содержащих в своем составе 136-ти молекул воды, и таким образом имеет формулу $8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$, или гидратное число при полном заполнении всех полостей равно 5,67. Малые полости структуры КС-II формируются из 16-ти додекаэдров, состоящих из 12-ти пятигранников (5^{12}). Большие полости сформированы из 8-ми гексакайдекаэдров (также называемые гексадекаэдрами), образованных из 12-ти пятиугольников и 4-х шестиугольников ($5^{12}6^4$).

Оккупация водных полостей молекулами гостя происходит по принципу стабилизации структуры гидрата при заполнении больших полостей, и протекает по двум направлениям: 1) заполнение только больших полостей, как в простом гидрате этана или углекислого газа, 2) заполнение больших и малых полостей. При этом тип формируемой гидратной структуры диктуется диаметром молекулы-гостя, который участвует в стабилизации всей структуры газогидрата, то есть молекулы, заполняющей большие полости. Таким образом, метан формирует гидрат структуры КС-I, так как диаметр молекулы метана составляет 3,3 Å, а гидраты природных газов, содержащих в своем составе более 0,2 об.% пропана, имеют структуру КС-II.

Известно, что природные гидраты газов, образующиеся в морских отложениях и зоне вечной мерзлоты, преимущественно имеют структуру КС-I, так как основным, и чаще единственным, газом-гидратообразователем является метан, а в нефтяных системах – трубопроводах, природных резервуарах, образуются гидраты структуры КС-II за счет высокой растворимости тяжелых углеводородов, например, пропана и изо-бутана [64].

В зависимости от количества компонентов газа-гидратообразователя, то есть вида молекул-гостей, гидраты классифицируют на простые – гидраты одного вида молекул, например, гидрат метана, или смешанные – гидраты природных газов.

Состав гидратов газов характеризуют с помощью гидратного числа n_{hyd} – количества молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа [117], таким образом, формула гидрата выражается как $M \cdot n_{hyd} H_2O$. Гидратное число пропорционально степеням заполнения полостей гидрата:

$$n_{hyd}^I = \frac{23}{\sum \theta_{1i} + 3 \sum \theta_{2i}} - \text{для гидрата структуры КС-I} \quad (1.1)$$

$$n_{hyd}^{II} = \frac{17}{2 \sum \theta_{1i} + \sum \theta_{2i}} - \text{для гидрата структуры КС-II} \quad (1.2)$$

где степени заполнения полостей находят из изотермы Ленгмюра:

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} P_i}{1 + \sum_i C_{ij} P_i} \quad (1.3)$$

где C_{ij} – константа Ленгмюра i -го газа для j -ой полости, в строгом виде вычисляется методами статистической термодинамики, либо с использованием различных эмпирических уравнений, например, Нагата-Кобаяши [63], Баррера-Стюарта [7]; P_i – парциальное давление i -го газа.

Также степень заполнения пропорциональна мольной доле i -го компонента X_i в гидратной фазе [117]:

$$X_i^I = \frac{\theta_{1j} + 3\theta_{2i}}{\sum \theta_{1i} + 3 \sum \theta_{2i}} - \text{для гидрата структуры КС-I} \quad (1.4)$$

$$X_i^{II} = \frac{2\theta_{1j} + \theta_{2i}}{2 \sum \theta_{1i} + \sum \theta_{2i}} - \text{для гидрата структуры КС-II} \quad (1.5)$$

В зависимости от степени заполнения полостей гидраты могут содержать в своем составе различное количество газа, например, при максимальном заполнении по одной молекуле в каждой из полостей в одном объеме гидрата теоретически может содержаться 182 объема газа (при н.у.). Однако в действительности получить идеальный кристалл газогидрата невозможно, поэтому на практике принято считать, что на каждый 1 м³ гидрата метана приходится максимально 164 м³ газа, что по объему газа равноценно ~0,3 м³ сжиженного метана [131].

Таким образом, относительная устойчивость газогидратов в умеренных условиях (атмосферное давление, низкие температуры) по сравнению со сжиженным газом, делают их привлекательной формой для хранения газов, в том числе и парниковых [51].

1.1.2. Условия образования/разложения и устойчивость газовых гидратов

Газовые гидраты образуются и устойчиво существуют преимущественно в условиях высоких давлений и низких температур, при этом для их образования требуется соблюдение следующих условий [88]:

- 1) низкие температуры (обычно ниже 300 К);
- 2) высокие давления (выше 38 бар при 277 К);
- 3) присутствие неполярного газа с диаметром молекул менее 0,9 нм;
- 4) присутствие воды.

Начало процесса образования гидратов зависит от состава газогидратообразователя, температуры и давления, а также состояния водной фазы – наличия растворенных в ней примесей (соли, органические вещества, растворенные газы) и предыстории (кипячение, замораживание, вторичное гидратообразование).

Зависимость давлений от температур начала гидратообразования для той или иной конкретной системы изображают в виде расчетных и/или экспериментальных Р,Т-диаграмм гетерогенного состояния.

На рисунке 1.2 (А) приведена теоретическая фазовая Р,Т-диаграмма, или диаграмма Розебома-Штакельберга, для системы «газообразный метан – вода/лед» [86].

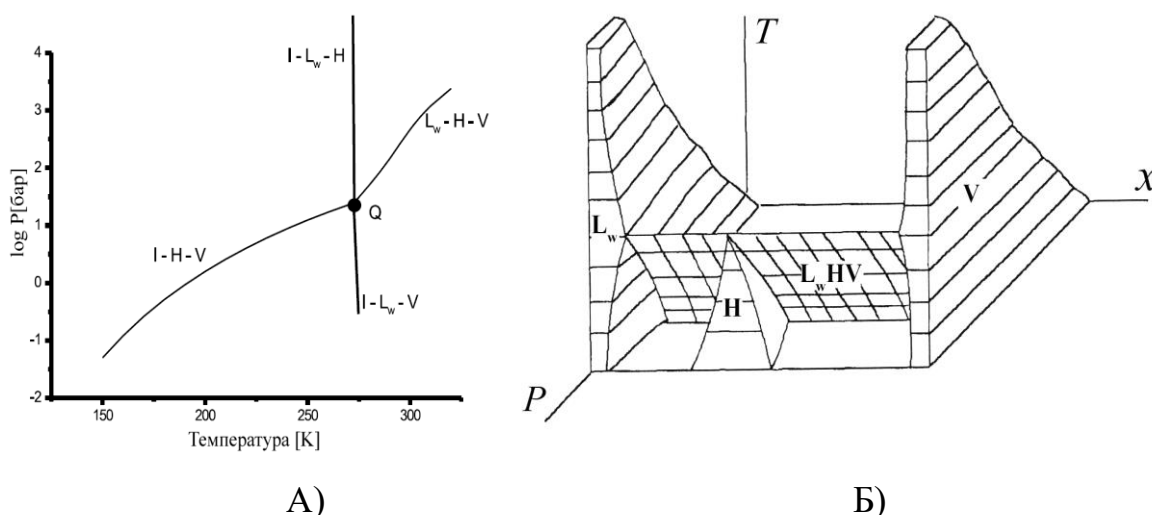


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы «CH₄-H₂O»: А) Розебома-Штакельберга, рассчитанная по программе E.D.Sloan и др. [86]; Б) общая трехмерная P-T-x диаграмма в области температур T>273 К: L_w – жидкая вода, Н – гидрат метана, V – пар, I – лед, Q – квадрупольная точка, М – твердый метан; L_M – жидкий метан [118,135]

Диаграммы Розебома-Штакельберга являются частным случаем трехмерных диаграмм (рисунок 1.2 (Б)), построенных в координатах P-T-x, где x – доля компонента газа-гидратообразователя. По сечению, проведенному при некотором постоянном значении доли компонента x, образуется диаграмма Розебома-Штакельберга, представленная на рисунке 1.2 (А).

На рисунке 1.2 (А) указаны кривые тройных равновесий: L_w-H-V для жидкой воды, метана и гидратом метана, I-L_w-V для жидкой воды со льдом и газообразным метаном, I-H-V для льда, гидрата и метана, I-L_w-H для жидкой воды со льдом и гидратом метана, которые пересекаются в квадрупольной точке Q. Известно, что квадрупольная точка Q для всех гидратообразующих газов находится в районе температур T_Q~273 К, тогда как давления P_Q различны и колеблются в широких диапазонах в зависимости от газа-гидратообразователя. Так, для газообразного метана квадрупольная точка находится в координатах [272,85 К; 25,63 бар].

Область, ограниченная кривыми I-H-V и L_w-H-V, и расположенная выше них, является областью термодинамической стабильности гидратов. Таким образом,

легко подсчитать, что на морском шельфе, в условиях средних температур Мирового океана $+4^{\circ}\text{C}$, гидраты метана могут стабильно существовать глубже 400 м от уровня моря [87].

Согласно правилу фаз Гиббса, трехфазная двухкомпонентная система является моновариантной, и для газогидрата в условиях равновесия с жидкой водой или льдом зависимости $P_{\text{дис}}=f(T)$ и $T_{\text{дис}}=f(P)$ имеют однозначный характер [111], и кривые I-H-V и L_w -H-V также известны как равновесные кривые гидратообразования.

Описанию фазовых равновесий в системах «многокомпонентный газ – гидрат – вода» посвящены работы [8, 68, 75, 85, 123]. Показано, что в общем случае рост концентрации метана в газе-гидратообразователе приводит к смещению равновесной P,T-кривой гидратообразования в сторону более высоких давлений и низких температур.

В работе [75] показано, что увеличение содержания пропана в природном газе смещает равновесные условия образования гидратов в область более низких давлений и высоких температур по сравнению с исходным природным газом. Неуглеводородные газы в смеси природных газов также влияют на P,T-условия гидратообразования: так, например, при одинаковой температуре гидратообразования сероводород уменьшает давление гидратообразования, а азот – увеличивает [75].

В работе [8] изучено влияние присутствия жидких углеводородов на равновесные условия образования из дистиллированной воды гидратов метана, а также бинарных и тройных газовых смесей на его основе. Показано, что жидкие углеводороды селективно растворяют тяжелые компоненты природного газа, что приводит к уменьшению его концентрации в газовой фазе, и тем самым происходит понижение равновесной температуры гидратообразования при постоянном давлении, причем величина этого понижения пропорциональна объему жидкого углеводорода в системе. Также показано, что наибольшее влияние на P,T-условия гидратообразования оказывают циклоалканы, как компоненты, внедряемые в структуру газового гидрата, то есть выступающие в роли гидратообразователей. С

этой же позиции в работе объясняется понижение температуры образования гидратов тройных газовых смесей в присутствии некоторых нефтей.

В работе [142] были изучены P,T-условия образования гидратов метана и тройных газовых смесей в микроэмульсиях нефтей различного состава. Показано, что P,T-условия образования гидрата метана не зависят от присутствия нефтяной фазы, и нефть выступает в роли индифферентного компонента. Однако, равновесные условия гидратообразования из газовой смеси смещены в область более высоких температур и низких давлений, что связано с изменением состава газа в замкнутой системе при растворении газа в нефтяной матрице. К аналогичному результату пришли авторы работы [18], в которой показано, что P,T-условия образования гидрата метана в эмульсиях совпадают с таковыми для объемной воды.

Таким образом, равновесные значения температур и давлений гидратообразования зависят от компонентного состава газа-гидратообразователя и состояния водной фазы (наличие электролитов, ингибиторов, и др., объемная фаза или микроразмерная система).

В общем случае, фазовые равновесия в газогидратных системах подчиняются условиям, сформулированным Гиббсом [128]:

- равенство температуры и давления фаз;
- равенство фугитивностей (химических потенциалов) каждого компонента во всех фазах системы;
- минимум свободной энергии Гиббса во всей системе.

На основе этих условий были выдвинуты теоретические модели для расчетов фазовых равновесий в гидратных системах, которые описываются аппаратом статистической термодинамики: модель Ван-дер-Ваальса и Платтеу [100], Пэрриша-Праусница [72], Нг-Робинсона [65] и др.

Сегодня в инженерных расчетах условий гидратообразования в целях его прогнозирования и предупреждения пользуются пакетами компьютерного моделирования, таких как, например: CSMHYD (разработка команды E.D. Sloan, Colorado School of Mines), EQUI-PHASE Hydrate (фирмы D.B.

Robinson&Associates), HySys (фирмы Hyprotech), Prosim (фирмы Bryan Research&Engineering) и др. Все эти методы базируются на вышеописанных моделях.

Так, в работах [128, 88] показано, что точность программы CSMHYD в прогнозировании условий образования гидрата метана высока до давлений газа 10 МПа, после чего точность расчетов падает, и ошибка расчета равновесной температуры составляет около 1°C. Программа CSMHYD используется для вычисления равновесных условий гидратообразования из газа заданного состава, а также состава формируемого в этой системе гидрата.

Известно, что основными движущими силами процесса гидратообразования являются, во-первых, переохлаждение системы – определяемая как разность между температурами эксперимента и равновесной для данного давления, во-вторых, разность давлений между экспериментальным и равновесным для данной температуры и данного состава газа-гидратообразователя [86]. Так, например, в работе [24] было показано, что скорость образования гидратов метана и этана пропорциональна разности между фугитивностью растворенного газа и равновесной фугитивностью, а константы скорости кристаллизации увеличиваются с понижением температуры. При одинаковой температуре эксперимента скорость гидратообразования смесей метана и этана выше, чем индивидуального метана, так как примесь метана приводит к увеличению равновесного давления и понижению равновесной температуры и, как следствие, понижает движущую силу.

В работе [21] также показано, что основным фактором, влияющим на начало процесса нуклеации гидрата метана в непрерывной фазе дистиллированной воды, является давление газа в системе. Температуры образования гидрата метана из дистиллированной воды при этом зависят от давления газа: при давлении 4-10 МПа $T=252-255$ К, а при 20 МПа $T=260-261$ К, а скорость охлаждения системы практически не влияет на температуру нуклеации гидрата.

Таким образом, показано, что основными движущими силами процесса гидратообразования, в том числе и в водонефтяных системах, являются разность

между равновесными значениями давления, температуры и скорость перемешивания гидратообразующей системы.

1.2. Эмульсии нефтей: классификация, свойства, получение, разделение

Эмульсии представляют собой термодинамические неустойчивые дисперсные системы, образованные двумя или более взаимонерастворимыми или слаборастворимыми друг в друге жидкостями [115,124].

1.2.1. Типы эмульсий, их получение и свойства

Эмульсии в зависимости от вида непрерывной фазы подразделяют на: прямые, или I рода – в случае, если непрерывная фаза полярная (тип «масло-в-воде»), и обратные, или II рода – если непрерывная фаза неполярная жидкость (тип «вода-в-масле») [69]. В нефтяной промышленности наибольший интерес представляют собой обратные эмульсии, то есть типа «вода-в-нефти», как наиболее распространенный тип эмульсий. Они отличаются отсутствием электропроводности.

Поскольку эмульсии, в том числе и водонефтяные, являются термодинамически неустойчивыми системами, важнейшей их характеристикой является свойство стабильности, или устойчивость [115]. Устойчивость принято делить на несколько видов, из которых важными с точки зрения их сохранения в процессах образования/разложения газогидратов являются:

- фазовая устойчивость – устойчивость к разделению на непрерывные составные фазы, то есть нефтяную и водную фазы;
- агрегативная устойчивость – противодействие коагуляции, то есть образованию скоплений капель водной фазы;
- устойчивость к коалесценции – противодействие слиянию капель водной фазы после их коагуляции с разрывом межфазных слоев, с необратимыми изменениями свойств эмульсии.

Собственно, фазовая устойчивость – общий термин, обозначающий стабильность эмульсий во времени, ее устойчивость к коагуляции с последующей коалесценцией капель водной фазы в более крупные, вплоть до объемного разделения эмульсии на составные непрерывные фазы.

Обратные эмульсии классифицирую по устойчивости на три вида: стабильные, мезостабильные и неустойчивые эмульсии [105]. К стабильным, или устойчивым, принято относить эмульсии, сохраняющие свою фазовую стабильность в течение 1-4 недель. Стабильные эмульсии красновато-коричневые, полужидкие, высоковязкие массы, и образуются из нефтей с вязкостью 15-10000 мПа*с, плотностью 0,85-0,97 г/мл, содержащих 3-20% асфальтенов, 5-30% смол и с соотношением «асфальтены:смолы» 0,74, со средним возрастанием значения условной вязкости на 1100 мПа*с к моменту получения и на 1500 мПа*с через неделю [27].

Мезостабильные эмульсии сохраняют свою устойчивость в течение 3-х суток, после которых они разделяются на составные фазы – воду и нефть [27]. Они черного или темно-коричневого цвета, непосредственно после получения могут содержать до 70% воды, а спустя неделю всего 30%. Мезостабильные эмульсии формируются из нефтей с вязкостью 6-23000 мПа*с, плотностью 0,84-0,98 г/мл, содержащих 3-17% асфальтенов, 6-30% смол и с соотношением «асфальтены:смолы» 0,47, со средним возрастанием значения условной вязкости на 45 мПа*с к моменту получения и на 30 мПа*с через неделю [27].

Стабильность эмульсий прямо пропорциональна ее склонности к эмульгированию [115]. Считается, что способность к эмульгированию является следующей ключевой характеристикой поведения нефти после испарения, так как эмульгирование в значительной степени влияет на масштабы разливов нефти в морях, так и на отклик на их разделение. Помимо этого, при добыче нефти эмульгирование в нефтепроводе довольно часто встречающееся явление. Склонность к эмульгированию в основном определяется химическим составом нефти, а именно диктуется содержанием в исходной нефти гетероатомных, полярных компонентов [134, 136, 137].

Известно, что естественными поверхностно-активными веществами (ПАВ) нефтей являются кислоты (нафтеновые и алифатические) и смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) – сложные многокомпонентные смеси гетероатомных высокомолекулярных соединений [110].

Наибольшей эмульгирующей активностью обладают нефтяные кислоты (НК), в основном представленные монокарбоновыми кислотами ряда циклопентана и циклогексана (рисунок 1.3), содержание которых колеблется от следовых до 1 мас.% [115].

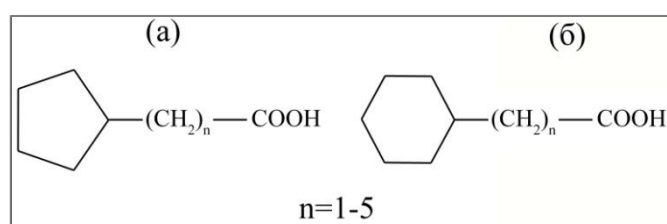


Рисунок 1.3 – Структура нефтяных кислот ряда циклопентана (а) и циклогексана (б)

Самым важным свойством НК является их склонность образовывать ПАВ со щелочными агентами вследствие реакции омыления. Так, например, кислые нефти при рН 11-13 самопроизвольно образуют прямые эмульсии [144].

При высаливании ионов щелочных металлов в нефтяную среду многовалентными ионами вследствие их обмена, НК выступают стабилизаторами эмульсий обратного типа [115].

В общем случае, кислотное число не отображает реального содержания НК, особенно в случае нефтей асфальтено-смолистого основания, что происходит за счет присутствия в составе нефти карбоксильных и фенольных групп [116].

НК образуются в нефтях вследствие окислительных процессов, а также процессов биодegradации. При фракционном разделении или перегонке НК переходят преимущественно в асфальтеновую фракцию.

Сегодня известно, что основную роль в обеспечении стабильности водонефтяных эмульсий выполняют смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) [57,

58], а именно их коллоидное состояние и соотношение асфальтеновых веществ и смол [115]. Асфальтены – нерастворимые в алкановых растворителях высокомолекулярные гетероциклические соединения с высокой степенью ароматичности (рисунок 1.4), относятся к наиболее тяжелым компонентам нефтей – их средняя молекулярная масса составляет 750-1500 г/моль, растворимы в ароматических растворителях (бензоле и толуоле) [115, 83].

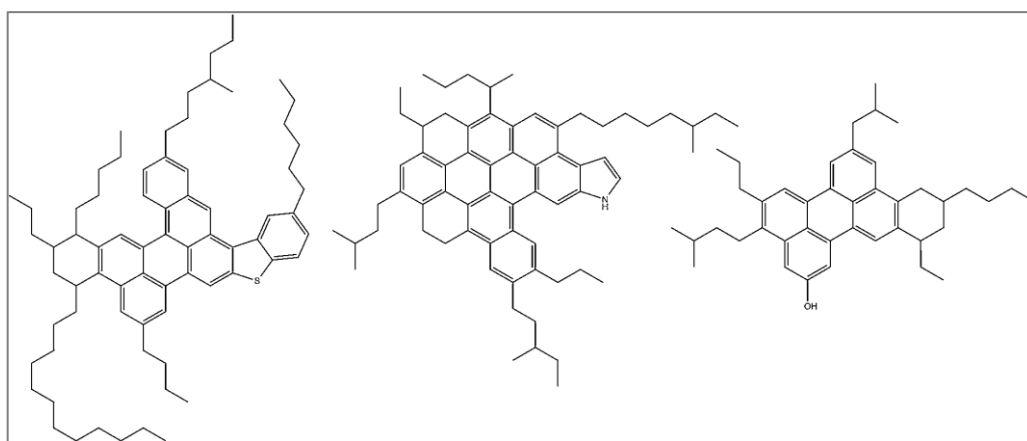


Рисунок 1.4 – Предположительные структуры асфальтенов (взято из [56])

Асфальтены, за счет своей повышенной ароматичности, обладают свойством к самоагрегации – образованию ассоциатов – микроколлоидов размером около 3 нм [81], состоящих из нескольких десятков или тысяч мономерных молекул в зависимости от Р,Т-условий и природы растворителя. Как правило, в нефтях асфальтены, как труднорастворимые полярные вещества, растворяются посредством ассоциации со смолами, между которыми устанавливаются прочные ассоциативные связи, что приводит к образованию надмолекулярных ассоциатов – САВ [115].

Известно, что именно САВ выступают в роли веществ, стабилизирующих эмульсии нефтей, что происходит за счет формирования на межфазной границе «вода-нефть» прочной вязкоупругой пленки, сшитой эластичной сетью из асфальтено-смолистых агрегатов [58, 29].

В работе [28] показано, что большей устойчивостью при эмульсификации обладают нефти, в которых количество смол несколько преобладает над

количеством асфальтенов, однако, преобладание количества смол над асфатенами более чем в 1,7 раза приводит к дестабилизации эмульсии нефти. При этом высокое содержание асфальтенов (более 10%) повышает вязкость нефти, что приводит к формированию нестабильных эмульсий, тогда как низкая вязкость нефти, связанная с малыми количествами САВ, приводит к принципиальной невозможности формирования эмульсий с содержанием воды более 6 мас. %.

Обратные эмульсии в лабораторных условиях получают двумя методами диспергирования: механическим и ультразвуковым. Чаще всего пользуются механическим методом смешивания с помощью пропеллерных мешалок, например, бытовым миксером. После окончания диспергирования эмульсии выдерживают в течение суток для естественного разгазирования и стабилизации агрегативных процессов, а затем подвергают испытаниям [115].

Полученные путем смешивания эмульсии нефти как дисперсные системы характеризуются такими параметрами дисперсной фазы как: среднечисленные, среднеповерхностные, среднемассовые диаметры водных капель и степень их полидисперсности, а более полно – с помощью функций распределения дисперсного состава – различного рода дифференциальными кривыми распределений [113] (рисунок 1.5).

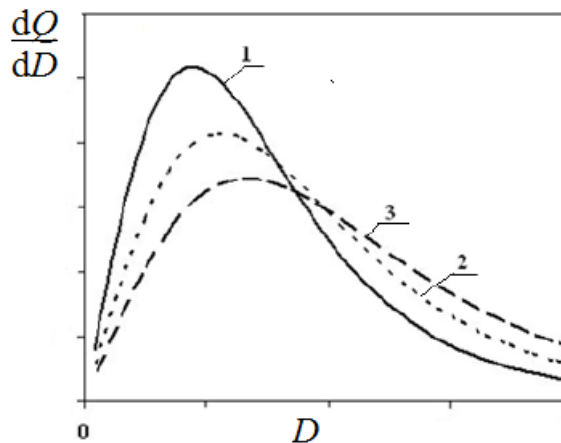


Рисунок 1.5 – Общий вид дифференциальных кривых численного (1), поверхностного (2) и массового (3) распределений частиц по размерам [113]

От параметров диспергирования, таких как: температура смеси, скорость оборотов мешалки, геометрии и материала сосуда, соотношение компонентов, время перемешивания – зависит конечный размер капель водной фазы эмульсии, а в общем случае – распределение водных капель эмульсии по размерам. Так, в работе [108] показано, что с целью получения обратных водонефтяных эмульсий оптимальным диапазоном температур диспергирования является 20-40°C, так как повышение температуры смеси выше этого диапазона приводит, с одной стороны, к падению вязкости смеси, но с другой – к интенсификации нежелательного процесса коалесценции капель.

В работах [20, 109] показано, что средний диаметр капель эмульсий нефти D , получаемых путем механического перемешивания с помощью мешалок различных конструкций, определяется как:

$$D = 0.13 \left(\frac{\sigma_{12}}{\rho_0} \right)^{0,6} / \left(\frac{W}{\rho_0 v_m} \right)^{0,4} \quad (1.6)$$

где σ_{12} – межфазное натяжение, Н/м, ρ_0 – плотность нефти, кг/м³; W – мощность мешалки, Вт; v_m – объем мешалки, м³. Видно, что средний размер капель обратно пропорционален подводимой мощности мешалки, и чем большая энергия прикладывается к системе во время ее эмульгирования, тем качественная эмульсия образуется [115].

С другой стороны, при получении обратных эмульсий в более вязкой углеводородной среде при одинаковых затратах мощности, с ростом доли водной фазы диаметр образующихся при диспергировании капель повышается, что происходит за счет замедления адсорбции естественных ПАВ нефти из объема нефтяной фазы на межфазной поверхности, и приводит к росту коалесценции образующихся капель [10].

В работе [148] показано, что существует оптимальное время смешивания компонентов эмульсии, за которое достигается максимальное диспергирование капель водной фазы, после которого процесс дробления капель приходит к динамическому равновесию с коалесценцией образующихся капель.

Показано, что оптимальное время смешивания достигается в пределах 20-40 минут, а дальнейший рост времени диспергирования не приводит к улучшению качества эмульсии [107].

Таким образом, показано, что получение стабильных эмульсий требует выполнения следующих условий:

- к составу нефти – содержание асфальтенов не менее 3%, смол не менее 5%, отношение масс асфальтенов к смолам должно быть в пределах 0,7-0,8;

- смешивание при комнатной температуре без сильного подогрева, скорость (мощность) мешалки максимальная, время смешивания 20-40 минут.

1.3. Особенности гидратообразования в эмульсиях нефтей обратного типа

1.3.1. Нуклеация и кинетические модели гидратообразования в водонефтяных эмульсиях обратного типа

Нуклеация является начальным процессом фазовых переходов первого рода [43]. Характерной особенностью этого процесса является то, что вещество со свойствами новой фазы появляется флуктуационно и локализовано в наноскопически малых пространственных областях. Они состоят из некоторого числа атомов или молекул, которые составляют так называемые кластеры. Кластеры, находящиеся в лабильном равновесии с окружающей старой фазой, являются ядрами, а меньшие или более крупные кластеры являются субнуклеями или сверхядрами, соответственно. Поскольку только суперядра обладают способностью спонтанно расти и достичь макроскопических размеров, скорость их зарождения является важной характеристикой процесса формирования новой фазы.

Классическая теория нуклеации изначально была разработана в работах [9, 101].

Теория описывает активационный барьер нуклеации ΔG как разность между свободной энергией, связанной с образованием новой межфазной поверхности, и энергией образования более стабильной фазы:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta G_S - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (1.7)$$

где ΔG_S – удельная поверхностная свободная энергия, ΔG_V – удельная объемная свободная энергия, r – радиус сферического зародыша.

Межфазная поверхностная энергия пропорциональна квадрату радиуса растущего кристалла, а свободная энергия, связанная с изменением фазового состояния, пропорциональна кубу радиуса этого кристалла. Это приводит к росту энергии по мере появления дочерней фазы: как только ядро дочерней фазы достигает критического радиуса через ряд случайных флуктуаций, дальнейший рост становится энергетически выгодным [21].

Существует два типа первичной нуклеации: гомогенная и гетерогенная. Гомогенное зарождение происходит при образовании критического ядра непосредственно из родительской фазы. При гетерогенной нуклеации кластер формируется в контакте с третьей фазой, которая снижает разность межфазной энергии для дальнейшего роста, поэтому у кластеров дочерней фазы малые значения критического радиуса. Энергетический барьер гетерогенного зародышеобразования намного меньше, чем гомогенного зарождения, и фазовые переходы в этом случае происходят быстрее в присутствии примесей [21].

Таким образом, критический размер зародышей зависит от соотношения поверхностной и объемной свободной энергий [112]. Если уменьшение объемной свободной энергии превосходит рост образующейся межфазной поверхностной энергии, то суперядра устойчивы и начинают расти – образуются кристаллы.

Значения критических размеров ядер сильно зависят от температуры системы:

$$r = \frac{2\sigma T_p}{\Delta H \Delta T} \quad (1.8)$$

где σ – поверхностная энергия раздела двух фаз, T_p – равновесная температура, ΔH – скрытая теплота, или энтальпия превращения, ΔT – степень переохлаждения.

При достаточно высоких переохлаждениях критический размер становится очень малым, и зародыши образуются при случайных флуктуациях [112]. Таким

образом, возникает гомогенная нуклеация. При низких степенях переохлаждения гомогенная нуклеация происходит с очень низкой вероятностью, так как критический радиус в этом случае должен быть большим. Например, процесс образования гидратов воздуха из ледяных ядер может занимать тысячи лет [67,78]. При более высоких переохлаждениях разница в свободной энергии между родительской и дочерней фазами увеличивается, что приводит к уменьшению значений критических радиусов. При максимальном переохлаждении гомогенное зарождение становится определяющим типом нуклеации, и эта точка называется спинодальной [21].

После образования суперядер в процессе нуклеации в виде кластеров гидратов газа происходит их спонтанный рост – стадия роста новой гидратной фазы, которая выгоднее стадии формирования новых нуклеев.

В общем случае, если реакция протекает через одну стадию, справедливо соотношение, определяющее скорость этого процесса [103]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.9)$$

где T – температура (К), α – степень превращения реагента в конечный продукт, $f(\alpha)$ – функция, описывающая кинетическую модель реакции, $k(T)$ – аррениусовская константа скорости, определяемая как:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1.10)$$

A – предэкспоненциальный фактор, E – энергия активации, R – газовая постоянная.

На практике, реакции в конденсированной фазе обычно протекают через несколько элементарных стадий, и скорость реакции описывается как сумма всех ее стадий:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_i k_i(T)f_i(\alpha) \quad (1.11)$$

Для простоты расчетов принимают, что все элементарные реакции описываются одной общей моделью, тогда:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \sum_i k_i(T) = k_{ef}(T)f(\alpha) \quad (1.12)$$

где k_{ef} – эффективная, или общая, константа скорости, что подчеркивает ее отношение ко всей модели процесса $f(\alpha)$, а не описывающей отдельно взятую стадию этой реакции.

Экспериментальные значения эффективной константы скорости кристаллизации используют для определения эффективной энергии активации E_a процесса путем построения зависимости $\ln(k)$ от $1/T$, согласно уравнению Аррениуса в логарифмической форме [147]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.13)$$

Известно, что значения эффективных энергий активации образования газовых гидратов имеют отрицательные значения, что свидетельствует о возрастании скорости процесса при понижении температуры системы [147]. Так, в таблице 1.2 приведены значения энергий активации образования газогидратов.

Таблица 1.2 – Значения энергий активации образования гидратов различных газов из дистиллированной воды

Гидратообразующий газ	E_a , кДж/моль	Источник
CH ₄	-94,0	[44]
	-106,2	[104]
	-50,2	[62]
C ₂ H ₆	-103,0	[121]

В обзорных работах [120, 121] приведены основные модели образования газогидратов. Так, авторы выделяют пять основных моделей образования гидратов: 1) в водной фазе из газового пузырька; 2) в виде пленки на поверхности воды; 3) изо льда; 4) с учетом массопереноса, и 5) с учетом скорости перемешивания гидратообразующей системы.

Кинетических моделей, описывающих процесс гидратообразования в непрерывной водной фазе, несколько, и практически все они являются усовершенствованными видами модели Englezos-Bishnoi [24].

В 1987 г. Englezos с соавторами [24] выдвинули модель образования гидратов метана, этана и их смеси, которая основана на теории кристаллизации и двухпленочной теории межфазного массопереноса, и разработана на основании экспериментальных данных по кинетике гидратообразования в реакторе высокого давления в течение 200 минут синтеза.

Они разделяли три стадии гидратообразования: 1) диффузия газа из газовой фазы в жидкую; 2) диффузия молекул газа к местам роста гидрата сквозь жидкость; 3) адсорбционная «реакция»: встраивание молекулы газа в водный каркас на поверхности гидратного кристалла.

При перемешивании системы диффузией газа в ней пренебрегают, и константа скорости гидратообразования становится равной константе процесса адсорбции, пропорциональной площади контакта фаз.

Таким образом, в отсутствии диффузионного фактора, то есть принудительного перемешивания системы, скорость гидратообразования увеличивается симбатно удельной площади межфазной границы между участниками процесса гидратообразования:

$$\left(\frac{dN_h}{dt}\right) = k^* A(f - f_{eq}) \quad (1.14)$$

$\left(\frac{dN_h}{dt}\right)$ – количество молей газа, поглощенного в единицу времени, в ходе гидратообразования, A – площадь частицы, k^* - константа скорости роста гидрата, пропорциональная k^G – глобальной константе скорости роста при диффузии, которая учитывает в себе вышеописанные стадии 2 и 3. Общая скорость получается путем интегрирования уравнения для популяции всех частиц с идеально сферической формой.

Недостатками модели Englezos являются:

- модель разработана и оправдано ее использование для систем простых гидратов (метана, этана, углекислого газа) со структурой КС-I, при общем газопоглощении менее 0,1 моль и при одинаковых гидродинамических условиях синтеза;

- увеличение газопоглощения приводит к увеличению времени синтеза, большим, чем наблюдали авторы модели;

- модель описывает гидратообразование без учета роли массо- и теплопереноса, что критично для многих систем, например, при турбулентном течении.

Эти недостатки были доработаны в моделях: Skovborg-Ramussen [84] – для описания роста гидрата, контролируемого массопереносом и не зависящего от площади контакта фаз; Herri-Pic-Gruy-Cournil [38] – для описания процесса с учетом адсорбции газа, перемешивания системы и агломерации гидратных частиц.

Описание процесса образования гидратов в водной среде эмульсионных систем усложнено ввиду сложности самого объекта описания.

Наиболее известная из этих моделей – модель Talatori, базирующаяся на теории Авраами-Ерофеева-Колмогорова (АЕК) [92]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\theta}\right)^q\right] \quad (1.15)$$

где $\alpha(t)$ - степень превращения, t – время, θ – константа скорости, q – кинетический показатель, изменяется в пределах от 1 до 4 в зависимости от типа нуклеации, и равна n – в случае быстрой нуклеации, или $(n+1)$ – в случае нарастающей нуклеации, где $n=1/2$ - при росте, контролируемом диффузией, или $n=1$ – при переносе вещества через границу раздела фаз.

Изначально уравнение Авраами было выведено для описания фазовых превращений веществ в формальной кинетике топохимических реакций и сегодня обширно используется для описания процессов кристаллизации и разложения многих твердых веществ, в том числе и гидратов газов [4-6]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\{-[k(t - t_0)]^n\} \quad (1.16)$$

где k – общая константа скорости, t_0 – время индукции, то есть время, в течение которого не наблюдается видимого роста кристалла, n – показатель Авраами, содержит информацию о механизме и/или степени свободы процесса. Показатель Авраами обычно варьируется от 1 до 4 и равен $n=\beta+\lambda$, где β – число стадий в образовании зародыша, обычно 1 или 0 – при мгновенном

зародышеобразовании или при их компактном росте на внешних гранях кристалла, λ – число степеней свободы, или направлений эффективного роста зародышей [82, 54].

Число степеней свободы равно 3 – для сферических образований и процессов, протекающих в объеме вещества, характерен при радиальном росте кристалла, например, при сферолитизации; 2 – для плоских образований, рост на поверхности, т.е. формирование пленок и других двумерных поверхностей; 1 – для нитевидных образований и процессов, протекающих точечно и обозначает однонаправленный одномерный рост, например, висцерных и нитевидных гидратов. При $n \gg 3$ – процесс усложнен, в том числе, вероятно, образованием фрактальных структур и нагромождением растущих кристаллов друг на друга; при $n \ll 1$ процесс контролируется диффузией и нередко характеризует этап растворения газа в растворах.

Уравнение АЕК применимо для изотермических процессов кристаллизации, и с некоторыми ограничениями и для неизотермических условий эксперимента [25, 55, 89, 96]. Уравнение АЕК также справедливо и для процессов разложения твердых веществ [26].

Модель АЕК широко используется для описания кинетики гидратообразования в различных системах [71, 61, 92].

В работе [71] предпринята попытка сравнения моделей АЕК и Lee [122] с разработанной авторами моделью для процесса роста гидрата метана в поровом пространстве. Показано, что модель АЕК удовлетворительно описывает процесс кристаллизации в ее начальных этапах до степеней превращения воды в гидрат 40-50%, то есть в период разгона реакции при первичной нуклеации гидратов.

Примечательно, что авторы работы [61] пришли к выводу, аналогичному уравнению АЕК, в процессе описания экспериментальных ЯМР-данных образования гидратов Хе.

Таким образом, использование уравнения Авраами-Ерофеева-Колмогорова для описания образования/разложения гидратов газов может быть использовано

вне зависимости от метода изучения этих процессов и в описании любой системы, в том числе и в среде водонефтяной эмульсии.

На практике уравнение АЕК (11) приводят к виду:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = n \ln t - \ln k \quad (1.17)$$

и путем построения графика в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha(t))]$ от $\ln t$ получают логарифмические анаморфозы степеней превращения. Справедливость использования уравнения АЕК в описании данного процесса подтверждается спрямлением полученных анаморфоз. Таким образом, показатель Аврами определяют как угловой коэффициент в уравнении анаморфозы, а свободный член пропорционален константе скорости процесса K , и согласно соотношению Саковича равен [138]:

$$K = nk^{1/n} \quad (1.18)$$

Уравнение АЕК широко используется для описания фазовых превращений и реакций различных веществ методом дифференциальной сканирующей калориметрии [36, 77, 95].

Одним из показателей процесса образования гидратов газов является период индукции – время, в течение которого в исходной реагирующей метастабильной системе появляются устойчивые зародыши новой фазы [135]. Его величина зависит, во-первых, от величины отклонения системы от равновесного состояния, что характеризуется движущей силой гидратообразования, во-вторых, от других второстепенных факторов - наличия в системе центров кристаллизации, состоянии воды и др.

Таким образом, период индукции складывается из двух факторов – детерминированного, определяемого величинами переохлаждения и/или пересыщения системы (P,T-условия), и вероятностного, влияние которого становится определяющим при уменьшении движущей силы процесса [135].

Период индукции характерен не для всех гидратообразующих систем, и присутствует при гидратообразовании в средах, содержащих различные ПАВ. Так, например, влияние ПАВ на продолжительность периода индукции гидратообразования изучено в работах [59, 135].

В общем случае, как показано в работе [135], продолжительность периода индукции увеличивается в присутствии в системе ПАВ.

В работе [59] показано, что в эмульсиях нефти в присутствии синтетических ПАВ период индукции образования гидрата метана значительно зависит от скорости перемешивания системы: при средних скоростях 400-700 об/мин составляет около 180-260 минут, и практически отсутствует при скоростях перемешивания выше 1200 об/мин. Кроме того, он незначительно зависит от объема эмульсии и температуры системы – чем она ниже, тем период индукции короче.

Таким образом, показана связь диффузии газа-гидратообразователя с продолжительностью периода индукции в водонефтяных системах. Однако неясно влияние массового соотношения водной и нефтяной фаз, диффузия в которых может отличаться, на период индукции гидратообразования, в том числе и образования гидратов природных газов в статических условиях эксперимента.

1.3.2. Влияние массового соотношения нефтяной и водной фаз на процесс гидратообразования в эмульсиях нефтей

Как показал анализ литературных источников, в большинстве работ исследование гидратообразования проводят на примере обратной эмульсии с одним единственным соотношением нефтяной и водной фаз. Связь содержания водной фазы в эмульсиях нефтей с особенностями гидратообразования изучены слабо, и показаны в работах [31, 60, 66].

В общем случае в этих работах приводится оценка влияния соотношения водной и нефтяной фаз на тип эмульсии, получаемой в процессе образования и последующего разложения гидратов метана. Так, в прямых эмульсиях типа «нефть-в-воде», которые формируются при высоком содержании воды, гидратообразование происходит медленно на разделе фаз «вода-нефть» вокруг нефтяной капли, а в обратных эмульсиях типа «вода-в-нефти» формирование гидрата метана распространяется внутрь капель воды, и протекает с большей

скоростью за счет высокой растворимости газа в непрерывной фазе нефти [31, 60, 66].

В работе [31] приведены результаты изучения инверсии эмульсий нефти с высоким содержанием воды от 60 до 75% при образовании гидрата метана. Показано, что с ростом доли воды в составе эмульсии происходит усиление агломерации сформированных при гидратообразовании частиц гидрата метана. В процессе разложения гидратов метана происходит изменение типа эмульсии с прямой «вода - в нефти» в составной тип «нефть - в воде - в нефти», либо с окончательной инверсией в тип «нефть - в воде». Также в работе показано, что в эмульсии типа «нефть - в воде» гидратообразование не приводит к ее дестабилизации.

В работе [92] представлены результаты исследования скоростей образования гидратов метана в эмульсиях нефти, содержащих воды 50 и 80%, при различных скоростях перемешивания согласно модели Авраами. Показано, что на скорость гидратообразования влияет скорость перемешивания системы – с увеличением скорости перемешивания эмульсии растет и скорость газопоглощения. Показано, что в эмульсии нефти с содержанием 80% воды процесс образования гидратов метана протекает двуступенчато: первая ступень характеризуется медленной скоростью с константой кристаллизации $K_{кр}=(2-5)*10^{-4} \text{ с}^{-1}$, и протекает с показателем Авраами $n_1=0.9-1.0$; а вторая – быстро с $K_{кр}=(3,5-11)*10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $n_2=1.6-2.9$. Таким образом, в эмульсии прямого типа состава 20н:80в процесс образования гидрата метана приводит к инверсии эмульсии. К сожалению, в работе [92] отсутствуют данные сравнительного анализа кинетических параметров для двух составов эмульсий нефти.

Таким образом, работ по изучению влияния доли водной фазы, диспергированной в нефти, на процессы образования гидратов газов немного, причем большинство этих работ обуславливают изменения в скорости и механизмах гидратообразования с типом исходной эмульсии.

Работ о влиянии содержания водной фазы на кинетические показатели процессов образования/разложения гидратов газов в пределах одного типа эмульсии нет.

1.3.3. Устойчивость водонефтяных эмульсий обратного типа в процессе образования/разложения гидратов газов

В процессе гидратообразования и разложения гидратных образований в эмульсиях нефтей может происходить процесс фазовой дестабилизации, который характеризуется укрупнением капель воды эмульсии и формированием непрерывной водной фазы. При этом факторы, влияющие на устойчивость эмульсий, а также механизмы потери эмульсией своей устойчивости в процессе гидратообразования до их пор остаются недостаточно изученными.

Впервые дестабилизирующий эффект гидратообразования на эмульсии с увеличением средних размеров капель водной фазы заметил Palermo [70]. Он предложил концептуальную модель дестабилизации эмульсий нефтей при гидратообразовании, которая показывает, что агломерация гидратов происходит на стадии разложения, когда частицы гидрата слипаются и образуют крупную частицу.

В работе [99] рассмотрено влияние образования гидрата метана на средние размеры капель водной фазы в эмульсиях четырех различных нефтей, содержащих 35 об.% водной фазы. Показано, что распределение капель в этих эмульсиях подчиняется логнормальному распределению и остается неизменным после гидратообразования, то есть капли сохраняют свою целостность и размеры. Следует отметить, что в работе не было дано объяснения такой устойчивости эмульсий при гидратообразовании, не приводилось также данных по составу использованных нефтей, что является ключевым фактором устойчивости нефтяных эмульсий. Кроме того, эксперименты были проведены с принудительным перемешиванием, что также может препятствовать агломерации частиц гидратов в суспензиях нефти.

Известно, что стабильность эмульсий зависит от химического состава водонефтяной эмульсии как в процессах гидратообразования, так и без явлений гидратообразования.

Как было отмечено в п. 1.2.1, крупные полярные молекулы АСПВ (асфальто-смолисто-парафиновые вещества) обладают поверхностно-активными свойствами, являются естественными эмульгаторами в составе нефти и играют ключевую роль в обеспечении фазовой устойчивости эмульсий. Кроме того, наличие ПАВ на границе раздела фаз «вода-нефть» влияет на процессы агломерации, как водных капель, так и сформированных из них газогидратных частиц, а также оказывает определяющее влияние на процесс фазовой инверсии эмульсий в результате гидратообразования [60, 50].

В работе [60] представлена топологическая модель образования гидрата метана в присутствии и без добавок синтетических ПАВ в архимедовой трубе при различных скоростях течения эмульсий различного типа. Показано, что наличие синтетических ПАВ приводит к изменению типа высокообводненной эмульсии из прямого в обратный, и влияет на антиагломерирующие свойства гидратных частиц, препятствуя их слипанию.

К противоположному выводу пришли авторы работы [22], в которой показано, что присутствие синтетических ПАВ в эмульсии нефти не изменяет силы когезии между частицами гидрата циклопентана. Показано, что эмульсии нефти, содержащие до 50 мас.% воды, устойчивы в процессе образования/разложения гидратов циклопентана. Следует отметить, что в данной работе рассматривалось устойчивое эмульсии при образовании гидрата циклопентана, и, следовательно, антиагломерирующие свойства гидратных частиц зависят от типа гидрата.

В работе [50] проведены исследования устойчивости эмульсий нефтей различного состава с 30 мас. % воды со средними размерами капель менее 10 мкм при образовании/разложении гидратов метана методом ДСК. Показано, что образование гидратов в системе «вода-в-циклопентане/нефть с высоким содержанием смол» приводит к увеличению размера водных капель после

разложения гидрата метана, и влечет за собой немедленную потерю эмульсией устойчивости с последующим ее расслоением на составные фазы.

В работе также приводится концептуальная модель дестабилизации эмульсий при гидратообразовании, которая имеет две стадии: стадия образования и стадия разложения. Стадия образования может происходить по двум механизмам: первый происходит, когда капли воды изначально флокулируют или агломерируют при гидратообразовании. Эта ситуация возникает благодаря слабой межфазной границе вокруг водных капель, которая приводит к близкому взаиморасположению капель. Второй механизм происходит на стадии образования, когда капли воды имеют развитую межфазную границу (то есть при наличии большого количества асфальтенов в составе нефти), при отдельном сохранении капель. При последующем разложении выход газа-гидратообразователя приводит к разрушению межфазной границы, что примыкающие друг к другу капли коалесцируют с образованием более крупной капли. Далее протекает стадия разложения – как результат сегрегации капель, обладающих мощной межфазной границей. При разложении гидраты могут разрушать межфазные границы, но капли могут не коалесцировать благодаря увеличенному расстоянию между ними.

Таким образом, сделан вывод о влиянии естественных ПАВ нефтей на устойчивость эмульсий в процессе гидратообразования – АСПВ приводят к формированию устойчивых при гидратообразовании эмульсий, и в зависимости от их концентрации происходит потеря устойчивости в процессе образования/разложения гидратов газов. При этом в работе [50] остается открытым вопрос о влиянии концентрации ПАВ на разделение эмульсий на составные фазы.

В работах [19] были исследованы особенности гидратообразования в водных эмульсиях нефтей различного химического состава. Показано, что высокое содержание АСПВ в составе нефти определяет склонность ее к антиагломерации, и в нефтях с низкой антиагломерирующей способностью скорость гидратообразования выше.

Таким образом, асфальто-смолисто-парафиновые вещества – естественные ПАВ нефтей, обладают ингибирующими свойствами по отношению к гидратам, и являются наиболее значимыми компонентами нефтей, влияющими на кинетические особенности процесса гидратообразования в водоземulsionных системах.

Следует отметить, что в литературе нет данных о взаимосвязи устойчивости эмульсий от концентрации ПАВ нефти или от содержания водной фазы.

Как отмечено выше, в ходе цикла образования-разложения гидратов газов в среде обратных эмульсий нефти происходит укрупнение капель водной фазы. В работах отмечено, что рост размеров водных капель может достигать различных величин – от нескольких микрометров до десятков микрон. Кроме того отмечено, что склонность капель водной фазы к агломерации зависит от ее агрегативной устойчивости.

Таким образом, вне зависимости от тонкостей механизмов агломерации частиц гидратной фазы в составе водонефтяных эмульсий, в результате потери устойчивости эмульсий при образовании/разложении гидратов газов, происходит коалесценция капель водной фазы, вплоть до формирования ею непрерывной фазы, что может привести к разрушению и разделению эмульсии на составные фазы.

1.3.4. Морфология гидратов углеводородов

Морфологические особенности, такие как вид и размер гидратных образований, а также характер их распределения в пространстве, являются определяющим фактором, отвечающим за физические характеристики газовых гидратов – плотность, твердость, теплопроводность, а также газосодержание и устойчивость к разложению, связанная с процессом самоконсервации газогидрата [149]. Кроме того, знание морфологии газогидратов позволяет выявить кинетические особенности процессов их образования и разложения.

Исследованиям морфологии кристаллов газовых гидратов посвящены работы [2, 37, 42, 130, 132, 135, 149]. В этих работах объектом исследований

являются гидраты газов, преимущественно метана или циклопентана, получаемые из воды и/или ее растворов, в непрерывной фазе или в каплевидной форме, а в некоторых случаях и при принудительном перемешивании гидратформирующей среды. Основной упор в данных работах приводится на изучение влияния ПАВ на морфометрические особенности растущих гидратов газов.

Так, например, авторы работы [37], в которых были изучены морфологии гидратов метана в присутствии синтетических ПАВ, установили, что наличие макромолекул ПАВ на границе раздела фаз приводит к подавлению скорости роста в определенных направлениях кристалла, а в зависимости от концентрации ПАВ и степени переохлаждения приводит к формированию кристаллов, начиная с плоской формы до нитевидных образований.

В работе [90] показано, что в присутствии микродобавок ПАВ в дистиллированной воде происходит формирование гидратов метана пористой структуры, и наблюдается рост гидрата по поверхности камеры синтеза, что объясняется капиллярным подсосом воды к зонам роста гидратного кристалла.

К аналогичному выводу пришли авторы работ [2, 42], в которых приводится анализ морфологии частиц гидратов циклопентана, выращенных на сферической поверхности капли воды без и в присутствии синтетических ПАВ. Показано, что присутствие ПАВ, за счет снижения поверхностного натяжения раздела фаз, приводит к росту на поверхности капли воды рыхлых, пористых газогидратных корок и нитей, на вид напоминающих «шерстяные» клубки.

В работе [22] приводятся результаты изучения образования гидратов циклопентана в среде эмульсии нефти в присутствии добавок синтетических ПАВ. Показано, что использование ПАВ при приготовлении эмульсии нефти приводит к изменению морфологии гидратов циклопентана.

Таким образом, морфология гидратов газов, получаемых в присутствии ПАВ, отличается от таковой, синтезируемых в дистиллированной воде, так как на морфологические особенности кристаллогидратов оказывает влияние состояние воды.

С другой стороны, наибольшее практическое значение имеют макроскопические морфологические признаки гидратсодержащих масс, в том числе и смешанного парафино-гидратного состава, формируемых в узких сосудах и трубах, что позволяет выявлять закономерности образования газогидратных отложений в нефтепромысловом оборудовании. Так, например, в работе [119] при синтезе гидрата пропан-бутановой смеси в вертикальном сосуде отмечено образование скоплений гидрата на поверхности эмульсии нефти с начальным содержанием водной фазы 75%, что объясняется кипением пропана и его выделением из эмульсии, который захватывая молекулы воды, переносит их вертикально, где на поверхности образца и стенках сосуда и происходит формирование гидрата.

В работе [90] приводятся результаты исследования процессов образования совместных отложений парафинов нефти и гидратов углекислого газа, которые образуют неоднородные по цвету скопления вдоль трубки-реактора (рисунок 1.6 А).

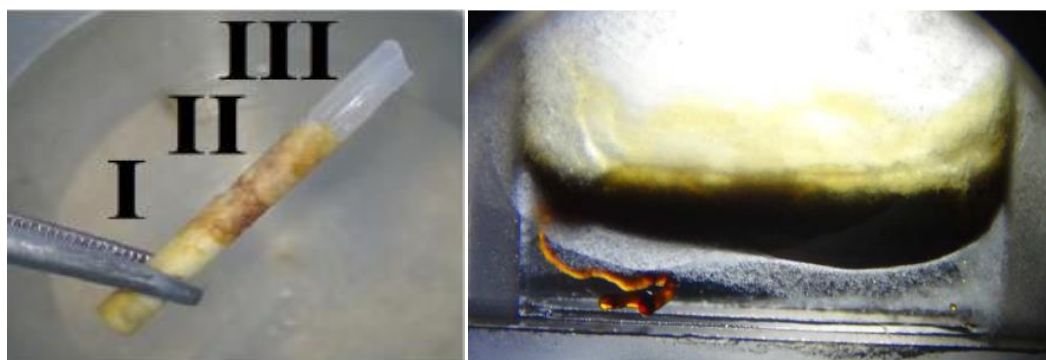


Рисунок 1.6 – Морфология гидратных скоплений в нефтяных системах: А) в процессе образования смешанных отложений парафина, льда и гидратов углекислого газа вдоль трубки из водонефтяной эмульсии [90]; Б) при образовании гидрата метана на границе раздела фаз «нефть-вода» [1]

Образование смешанных скоплений объясняется гидрофобизацией гидрофильных поверхностей гидрата поверхностно-активными веществами нефти, что приводит к росту адгезии капель воды и частиц гидрата к парафину. Также в

работе отмечено образование прозрачных зон льда, сформированного из отделенной из эмульсии водной фазы, не вступившей в гидратообразование и агрегирование с парафинами. При этом в работе остаются неясными механизмы образования таких неоднородных скоплений.

В работе [1] описан процесс формирования гидратов метана на границе раздела фаз «нефть-вода». Показано, что образование гидрата происходит преимущественно перпендикулярно границе раздела фаз по направлению вглубь водной фазы, причем в некоторых случаях наблюдается эффект захвата нефтяной фазы в межкристаллическое пространство гидратной фазы за счет капиллярного эффекта с образованием «змеевидных» гидрато-нефтяных отростков в толще воды (рисунок 1.6 Б).

Таким образом, вопрос о взаимном влиянии компонентов нефтей и гидратных скоплений изучено недостаточно, и требует тщательных исследований морфометрических характеристик гидрато-нефтяных скоплений и особенностей их совместного образования в эмульсионных системах.

На основании проведенного аналитического исследования определены объекты, сформулированы научная цель и основные задачи работы.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты исследований и их основные характеристики

Во всех исследованиях водонефтяные эмульсии (ВНЭ) получали из дистиллированной воды и нефти Иреляхского газонефтяного месторождения (ГНМ) Республики Саха (Якутия), состав и характеристики которой приведены в таблице 2.1.

С целью получения ВНЭ, максимально имитирующих естественные эмульсии, дистиллированную воду и нефть смешивали без использования каких-либо дополнительных эмульгаторов.

Таблица 2.1 – Основные характеристики нефти Иреляхского ГНМ РС(Я) [145]

Характеристика	Значение
Плотность при 20°C, г/см ³	0,869
Вязкость при 20°C, мм ² /с	20,6
Содержание парафинов, масс.%	1,47
Содержание масел, масс.%	72,1
Содержание смол, масс.%	10,4
Содержание асфальтенов, масс.%	0,3

Из таблицы 2.1 видно, что нефть Иреляхского ГНМ РС(Я) относится к малопарафинистым нефтям со средней плотностью.

Известно, что способность нефти к эмульсификации зависит от содержания в ней полярных соединений, таких как асфальтены, смолы и кислоты. Массовым соотношением этих соединений обеспечивается агрегативная стабильность ВНЭ [115].

Содержание асфальтенов в нефти Иреляхского ГНМ низкое, а содержание смол – высокое (табл. 2.1). Таким образом, без дополнительных экспериментов по изучению стабильности нефтяной эмульсии, на основе только компонентного

состава нефти, дать однозначный ответ на этот вопрос не представляется возможным. Поэтому с целью изучения стабильности получаемых водонефтяных эмульсий были проведены дополнительные исследования, которые предваряли основные.

Процесс получения гидратов природного газа из водонефтяных эмульсий в ячейках высокого давления (ЯВД) протекает в течение 1-2 суток. Поэтому, агрегативная стабильность диспергированных в нефтяной эмульсии капель воды и отсутствие их коалесценции важна именно в указанный промежуток времени, прежде всего. Это обстоятельство особенно актуально в том случае, когда эмульгирование воды в нефти производится без введения в систему добавок синтетических ПАВ.

Таким образом, для исследования стабильности диспергированных капель воды в нефтяной эмульсии часть образцов водонефтяных эмульсий помещалась в делительные воронки, а часть - в центрифужные пробирки (рисунок 2.1, (А)), и оставлялась на отстаивание при комнатной температуре.

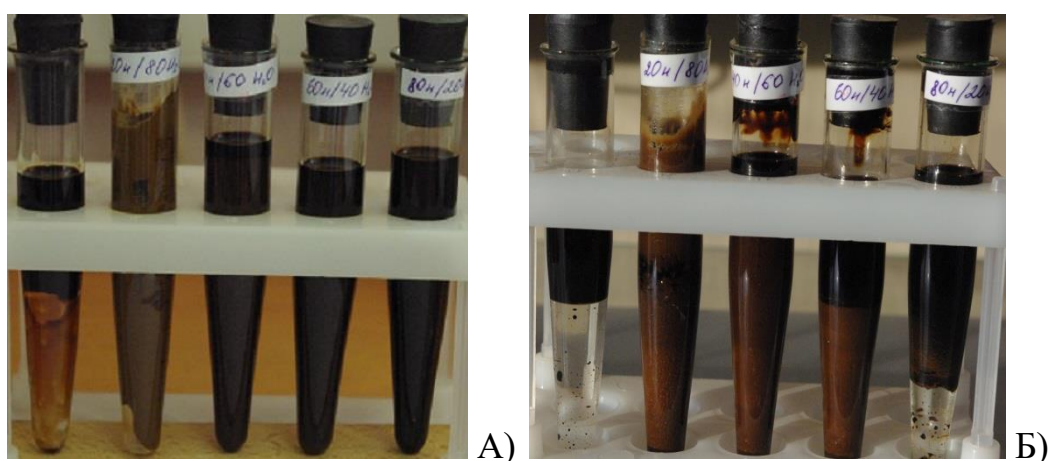


Рисунок 2.1 – Образцы ВНЭ: А) непосредственно после получения эмульсий; Б) после отстаивания в течение 6-ти месяцев (~180 сут.).

В каждом наборе (А и В) слева направо расположены: образец сравнения в виде механической смеси воды и нефти, и далее ВНЭ составов: 20н:80в, 40н:60в, 60н:40в и 80н:20в

Установлено, что визуально наиболее плотной кремообразной текстурой обладают образцы, с максимальной массой водной фазы в ВНЭ, состава 20н:80в. Все остальные образцы были одинаковы по своей текстуре: не плотные, жидкие, с четкой диспергированной в нефти водной фазой. Процесс отстаивания в течение 2 суток показал, что все образцы оказались стабильными. Только в образцах с избыточным содержанием нефтяной фазы (80н:20в) наблюдалось незначительное оседание эмульсионной части на дно сосуда.

В результате полугодичного отстаивания ВНЭ (рисунок 2.1, (Б)) установлено, что в эмульсии нефти, содержащей 80 мас.% водной фазы, часть капель коалесцировала по стенкам пробирки в более крупные, однако текстура самой водонефтяной эмульсии сохранила высокую плотность.

В результате проведенных дополнительных исследований показано, что самой высокой стабильностью обладают ВНЭ составов с равными пропорциями фаз, так как при длительном отстаивании установлено отсутствие видимой коалесценции частиц водной фазы и гравитационной седиментации эмульсионной части на дно пробирки.

Наименее стабильными являются водонефтяные эмульсии состава 80н:20в, то есть с низким содержанием воды, в которых зафиксировано частичное разрушение эмульсии, связанное с видимым оседанием непрерывной водной фазы на дно пробирки (рис. 2.1 Б).

Таким образом, проведенными дополнительными исследованиями ВНЭ с различным содержанием водной фазы установлено, что все полученные образцы характеризуются агрегативной стабильностью в течение 1-2 суток, что является достаточным для получения достоверных данных при получении гидратов природного газа в их среде.

Тип получаемых ВНЭ определялся кондуктометрическим методом и методом растворения в воде и бензине [148]. Известно, что эмульсии типа "нефть-в-воде" обладают электропроводностью и растекаются в воде. Однако, эмульсии "вода-в-нефти" электрический ток не проводят, растекаются в бензине и нерастворимы в воде [115].

В данной работе электропроводность эмульсий нефти оценивалась путем замыкания цепи (рисунок 2.2), которая состоит из светодиодной лампы, подсоединенной к источнику тока на 12 Вольт. Наличие /отсутствие электропроводности оценивают по загоранию лампочки (3) при замыкании цепи (2) при погружении электродов (4) в образец эмульсии нефти.

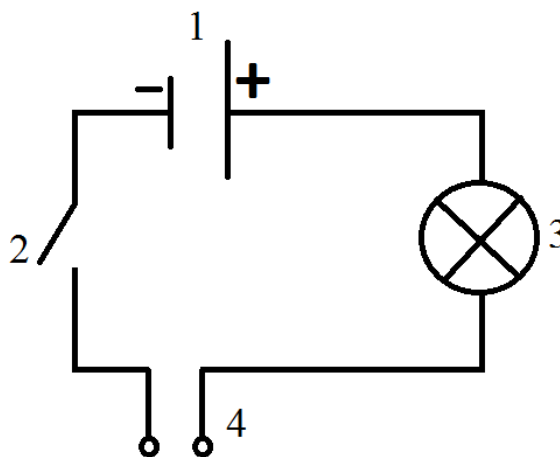


Рисунок 2.2 - Электрическая схема цепи по измерению электропроводности эмульсий нефти: 1 - источник тока; 2 - ключ; 3 - светодиодная лампа; 4 - электроды.

Установлено, что исследуемые в работе ВНЭ, по типу непрерывной фазы, относятся к обратным эмульсиям типа «вода-в-нефти» во всем диапазоне массовых соотношений компонентов. Высоковязкая консистенция, отсутствие электропроводности, а также нерастворимость в воде и растекание в бензине, эмульсии состава 20н:80в свидетельствует о том, что именно этот состав является критическим, то есть близким к точке инверсии и перехода от эмульсии типа «вода-в-нефти» в тип «нефть-в-воде» [39].

Отсутствие инверсии, при высоком содержании водной фазы в ВНЭ можно объяснить невысоким показателем плотности исходной нефти и ее составом. Так, в работе [129] был так же установлен факт, отсутствия инверсии в эмульсии из легкой нефти, содержащей до 84% водной фазы в виде пластовой воды.

Во всех экспериментах для получения гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий в качестве газа-гидратообразователя был использован осушенный природный газ (ПГ) Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) Леновилюйской нефтегазоносной провинции.

Качественный и количественный состав природного газа определен по ГОСТ 23781-87 (п. 2.2.5) и приведен в таблице 2.2. Из данных, приведенных в этой таблице видно, что природный газ характеризуется достаточно высоким содержанием метана.

Таблица 2.2 – Компонентный состав природного газа Средневилюйского ГКМ (Республики Саха (Якутия))

Компонент	Содержание, об.%
CH ₄	92,87
C ₂ H ₆	5,25
C ₃ H ₈	1,21
i-C ₄ H ₁₀	0,12
n-C ₄ H ₁₀	0,12
O ₂	-
N ₂	0,38
CO ₂	0,05

2.2. Методики экспериментов

2.2.1. Методика получения водонефтяных эмульсий (ВНЭ)

С целью изучения особенностей процесса гидратообразования в эмульсионных средах, определения роли и выявления степени значимости каждого компонента водонефтяных эмульсий в процессе формирования и разложения гидратов природного газа, в качестве гидрат-формирующей среды применялись

эмульсии с различными массовыми соотношениями полярной и неполярной фаз в концентрационном диапазоне, приведенном в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Состав ВНЭ

Массовый состав	Сокращенное название
20 мас.% нефть + 80 мас.% вода	20н:80в
40 мас.% нефть + 60 мас.% вода	40н:60в
60 мас.% нефть + 40мас.% вода	60н:40в
80 мас.% нефть + 20мас.% вода	80н:20в

Исходя из массового состава эмульсии (таблица 2.3) рассчитаны массы водной и нефтяной составляющих, таким образом, что общая масса ВНЭ составляла 50 г. Перед смешением фаз и получением эмульсии, нефть и вода взвешивались на технических весах с точностью 0,1 г.

Для повышения эффективности смешивания компонентов эмульсии использовалась высокооборотная роторная мешалка со скоростью 11000 об/мин. Время смешивания каждого образца эмульсии составляло 30 минут.

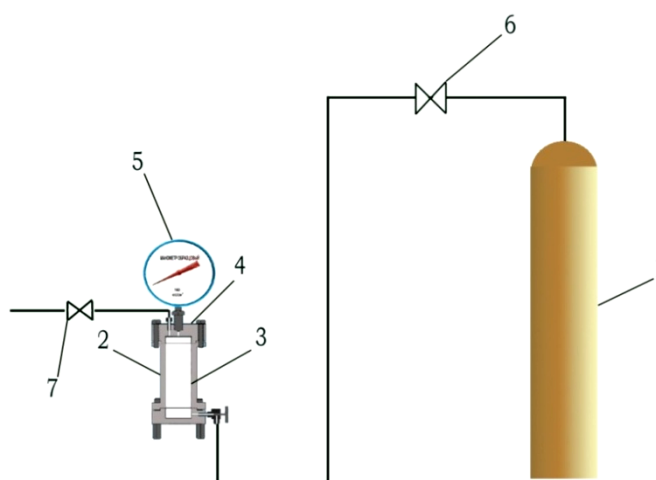
Для естественного разгазирования и стабилизации агрегативных процессов, полученные таким образом водонефтяные эмульсии выдерживались в течение 24 часов. По истечении этого времени, выдержанные образцы водонефтяных эмульсий использовались для проведения дальнейших исследований и экспериментов.

2.2.2. Методика получения и разложения гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях в ячейках высокого давления (ЯВД)

Гидраты природного газа в среде водонефтяных эмульсий получали в ячейках высокого давления (ЯВД), которые были разработаны и изготовлены в лаборатории техногенных газовых гидратов ИПНГ СО РАН (рисунок 2.3, (А)) [80].



А)



Б)

Рисунок 2.3 –А) Фотография ячейки высокого давления (ЯВД); Б) схема заправки ЯВД газом-гидратообразователем: 1 – баллон с природным газом; 2 – ячейка высокого давления; 3 – рабочая камера; 4 – крышка-фланец; 5 – образцовый манометр; 6, 7 – впускной и выпускной краны [70])

ЯВД представляет собой полый литой цилиндр из стали марки У8 с внутренними габаритами рабочей камеры 9x17,5 см и объемом 1113 см³, с герметично закрывающейся крышкой-фланцем с заправочным вентилем, который используется для подачи газа-гидратообразователя. Для наблюдения за изменением давления внутри ЯВД и определения его значений, на крышке-фланце установлен образцовый манометр с классом точности 0,4.

В среде водонефтяных эмульсий в ЯВД гидраты природного газа получали по методике, приведенной [140]. Для чего готовую ВНЭ известного состава, массой ~30 г загружали в полипропиленовый стакан, объемом 500 мл. Затем стакан с навеской образца ВНЭ помещали в ЯВД.

Площадь контакта образца ВНЭ в стакане, помещаемого во внутренний объем ЯВД, с нагнетаемой в нее газовой фазой - природным газом, так называемое «зеркало», имела в каждом случае постоянную величину, равную ~26 см².

После установки стакана с образцом ВНЭ внутрь ЯВД через заправочный вентиль из баллона в нее подавался природный газ до давления 7,5 МПа. Заправленную таким образом ЯВД помещали в лабораторный термостат SANYO MIR-254 (Panasonic) с программируемой системой контроля температуры.

Насыщение водонефтяной системы природным газом проводили при температуре 288 К в течение суток. Затем, температуру понижали до 263 К со средней линейной скоростью 0,1 К/мин. При 263 К, которая автоматически поддерживалась в термостате с колебаниями в пределах $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, ЯВД выдерживалась до конца процесса гидратообразования. За окончание процесса гидратообразования, в среде ВНЭ, считали отсутствие падения значений давления газа-гидратообразователя в ЯВД в течение суток.

Термобарические параметры (Т,р) для получения гидратов природного газа установлены исходя из термодинамических условий существования гидратной фазы в двухкомпонентной системе "природный газ - дистиллированная вода" и рассчитаны на основании компонентного состава природного газа (таблица 2.2) по методике Sloan [86], с использованием уравнения состояния Редлиха-Квонга (рисунок 2.4).

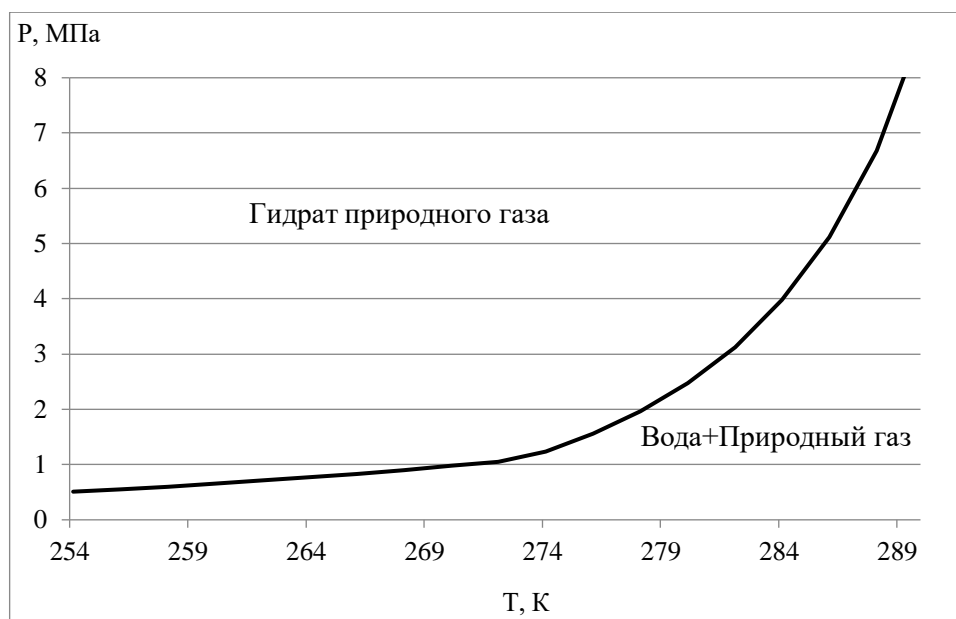


Рисунок 2.4 – Расчетная равновесная кривая для системы «дистиллированная вода + природный газ Средневилуийского ГКМ»

Таким образом, для достижения устойчивого гидратообразования в экспериментах по получению гидратов природного газа в эмульсиях нефти в ЯВД, при температуре менее 288К давление газа составляет не более 7,5 МПа.

В ходе процесса образования гидратов природного газа в ВНЭ с помощью манометра фиксировали давление газа внутри ЯВД.

По полученным данным были построены кинетические кривые газопоглощения α_{macro} , которые рассчитывали для данных p, T -условий по разнице начального количества газа v_0 и количества газа, остающегося в ячейке высокого давления после гидратообразования v_i , согласно:

$$\alpha_{macro} = v_0 - v_i \quad (2.1)$$

При этом количество природного газа, остающегося в ВНЭ, вычисляли согласно уравнению реальных газов с поправками на сжимаемость природного газа:

$$v_i = \frac{V_{кам} P_i}{z R T_i} \quad (2.2)$$

где:

$$z = f(P_{пр}, T_{пр}), \quad (2.3)$$

$$T_{\text{пр}} = \frac{T_i}{T_c}, P_{\text{пр}} = \frac{P_i}{P_c} \quad (2.4)$$

где фактор сжимаемости газа находили по [143].

Значения критической температуры T_c и давления P_c для состава газа, приведенного в таблице 2.2, равны, соответственно: $T_c=199,2186$ К, $P_c=4,586$ МПа, и вычислены по составу исходного природного газа согласно соотношениям:

$$T_c = \sum_{i=1}^n T_{c,i} C_i, \quad (2.5)$$

$$P_c = \sum_{i=1}^n P_{c,i} C_i \quad (2.6)$$

$T_{c,i}$ – критическая температура i -го компонента газа, $P_{c,i}$ – критическое давление i -го компонента газа (таблица 2.4), C_i – мольная доля i -го компонента газа (таблица 2.2).

Таблица 2.4 – Значения критических температур и давлений компонентов природного газа

Компонент	$T_{c,i}$, К	$P_{c,i}$, МПа
CH ₄	190,7	4,58
C ₂ H ₆	306,0	4,85
C ₃ H ₈	369,8	4,34
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	407,2	3,72
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	425,2	3,57
N ₂	126,1	3,46
CO ₂	304,2	7,496

Изучение особенностей процесса разложения гидратов природного газа, полученных в среде водонефтяных эмульсий, проводили при температуре +25°C, погружая ЯВД в термостат Huber CC 410, в соответствии с методикой, приведенной в [140]. Выделяющийся при разложении образованного в среде ВНЭ гидрата газ собирался в калиброванной бюретке методом вытеснения над насыщенным водным раствором хлорида натрия.

Степень связывания воды в гидрат природного газа в среде водонефтяной эмульсии γ рассчитывали по количеству природного газа, поглощенного только водной фазой, исходя из предположения, что 1 мл воды при максимальной степени связывания в 100% может связываться в форму гидрата метана с 164 мл газа [131]:

$$\gamma = \frac{V_{\text{гидр}}}{164} * 100\% = \frac{V_{\text{общее}} - V_{\text{нефт}}}{164} * 100\% \quad (2.7)$$

где $V_{\text{гидр}}$ – объем газа, связанный в форме гидрата, мл;

$V_{\text{нефт}}$ – остаточный объем газа, поглощенный нефтяной фазой (рисунок 2.5), мл;

$V_{\text{общее}}$ – общий объем газа, поглощенный образцом ВНЭ, мл.

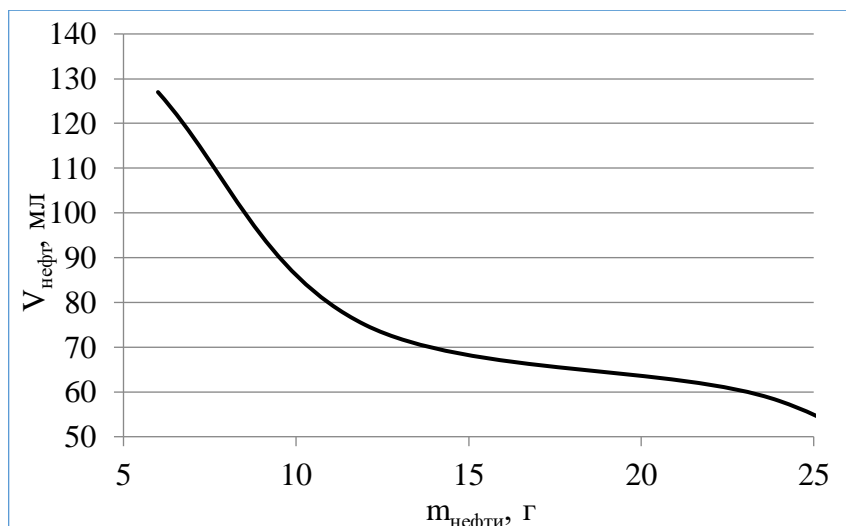


Рисунок 2.5 – Остаточный объем природного газа, поглощенный нефтяной фазой ВНЭ

Остаточный объем газа, поглощенный нефтяной фазой, определялся в образцах сырой нефти (рисунок 2.5). Для чего образец сырой нефти массой, пропорциональной количеству нефтяной фазы в составе эмульсий, насыщали природным газом под давлением 7,5 МПа при температуре 263 К в течение суток. Остаточный объем газа в сырой нефти измерялся при температуре 298К после стравливания избыточного давления газа и выдерживания образца нефти при атмосферном давлении до конца процесса выделения растворенного в ней газа.

Удельное газосодержание Γ полученных гидратов природного газа в эмульсионной среде рассчитывалось по соотношению измеренного объема выделившегося из гидрата газа, к количеству воды в образце водонефтяной эмульсии:

$$\Gamma = \frac{V_{\text{гид}}}{m_{\text{ВНЭ}} \omega} \quad (2.8)$$

где $V_{\text{гид}}$ – объем газа, выделившегося при разложении гидрата природного газа, мл; $m_{\text{ВНЭ}}$ – масса образца ВНЭ, г; ω – массовая доля воды в ВНЭ.

Гидратное число $n_{\text{гид}}$ в составе гидрата природного газа, получаемого в среде водонефтяной эмульсии, находили исходя из данных, полученных при разложении гидрата, по соотношению:

$$n_{\text{гид}} = \frac{22400\gamma}{18 \cdot 100 \cdot \Gamma} = 12,44 \cdot \frac{\gamma}{\Gamma} \quad (2.9)$$

где γ – степень связывания воды в гидрат, %; Γ – удельное газосодержание, мл/г.

Степени заполнения полостей гидрата природного газа, полученного в ЯВД в среде водонефтяной эмульсии, вычисляли при помощи соотношений (1.2) и (1.5), исходя из допущений, что:

- 1) малые полости гидрата заняты только молекулами метана, т.е:

$$\sum \theta_{1i} = \theta_{1i}$$

- 2) большие полости гидрата заполняются полностью, т.е.

$$\sum \theta_{2i} = 1$$

Степень разделения водонефтяных эмульсий в процессах вымораживания и гидратообразования в их среде определяли по доле объема свободной водной фазы, отделенной от эмульсии.

Вымораживание ВНЭ проводилось в ЯВД в атмосфере воздуха в температурном интервале от 288 К до 263 К со скоростью охлаждения 0,1 К/мин, с последующим выдерживанием образца водонефтяной эмульсии при температуре 263К в течение 24 ч.

В результате проведенных экспериментов были определены: степень превращения воды в гидрат природного газа и удельное газосодержание газогидрата, характеризующие процесс образования и разложения гидратов природного газа в макро-объемах водонефтяной эмульсии. Получены данные о кинетических особенностях формирования гидратной фазы в водонефтяной среде в ЯВД как в макро-объеме, а также количественные сравнительные показатели

процесса разделения эмульсий нефти с различным содержанием водной фазы при образовании в их среде льда и газогидратов.

Для повышения степени достоверности проводимых исследований все эксперименты по получению и разложению гидратов природного газа для каждого состава ВНЭ проводились не менее 3-х раз.

2.2.3. Методика исследования процессов образования и разложения гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), в том числе высокого давления, является одним из экспрессных, информативных, а главное - достаточно точных для изучения процесса гидратообразования в различных системах.

Методом ДСК высокого давления изучаются практически все физико-химические аспекты процессов образования и разложения газовых гидратов, а именно: теплофизические характеристики и термобарические условия их формирования и распада, особенности кинетики нуклеации и диссоциации [13-19,21,30,33-35,40,41,45,50,70,79].

Основным преимуществом метода ДСК в исследовании эмульсионных сред является возможность получать статистически средние значения изучаемых параметров. Например, с целью получения достоверных данных, ввиду стохастического характера процесса нуклеации гидратов природных газов, изучение явления гидратообразования на границе раздела фаз нуждается в проведении целого ряда экспериментов для их статистической обработки.

С другой стороны, согласно эргодической гипотезе, данные ДСК-термограмм фазовых превращений эмульсионных систем являются статистически средними, так как каждая капля этих систем является отдельно взятым «реакционным центром», в котором и происходит фазовый переход [13,15,19].

Таким образом, высокая сходимость экспериментальных ДСК-данных при изучении роста газогидрата в каплях воды эмульсий именно этим методом, позволяет получать статистически средние значения кинетических параметров процесса их образования и разложения в эмульсионных средах.

Таким образом, можно констатировать, что метод ДСК отлично зарекомендовал себя в исследованиях газогидратов, в том числе, процесса гидратообразования в нефтяных дисперсных системах как метод, позволяющий получать достоверную экспериментальную информацию при изучении непрозрачных, многокомпонентных систем.

В данной работе изучение процессов образования и разложения гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий проводилось с использованием дифференциального сканирующего калориметра высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия), принципиальная схема ячейки которого представлена на рисунке 2.6 [46].

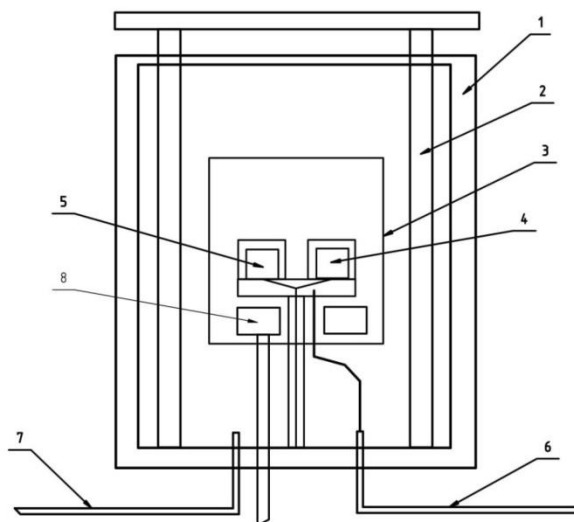


Рисунок 2.6 - Схема ячейки ДСК 204 HP: 1 – камера высокого давления (до 150 бар); 2 – система термостатирования; 3 – ячейка ДСК; 4 – тигель с образцом; 5 – пустой тигель; 6 – напуск продувочного газа; 7 – напуск и выпуск газа; 8 – система охлаждения жидким азотом.

В таблице 2.5 приведены условия и варьируемые параметры режима получения ДСК-термограмм, использованные в работе.

Таблица 2.5 – Условия регистрации ДСК-термограмм

Параметр	Значение
Температурный интервал, °С	-10÷+25
Скорость сканирования, °/мин:	
- охлаждения	0,1
- нагревания	0,2
Точность фиксации температуры, °С	±0,1
Газовая среда	Природный газ Средневиллюйского ГКМ РС(Я)
Давление газовой среды, МПа	5,0
Масса образца ВНЭ, мг	~30

Из таблицы 2.5 видно, что температурные условия ДСК-эксперимента идентичны условиям получения гидратов природного газа в ЯВД в макрообъеме.

Для получения ДСК-термограмм образец ВНЭ известной массы (~30 мг) помещался в стандартный ДСК-тигель из нержавеющей стали диаметром 6 мм и закрывался алюминиевой крышечкой с отверстием для отвода избыточного объема газов.

Для каждого из образцов ВНЭ были получены ДСК-термограммы в координатах «сигнал [mW/mg] – время (температура) [min, (°C)]» количеством не менее 2-х. Результаты представляют собой средние значения из всех полученных экспериментальных данных.

В результате проведенного анализа полученных ДСК-термограмм были получены кинетические кривые степеней превращения водной фазы в гидратную, образованную в среде водонефтяных эмульсий ($\alpha_{\text{micro}} - t$, мин). Степень превращения воды (α_{micro}) в гидрат природного газа в микрообъеме образца

водонефтяной эмульсии получали в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения прибора, по соотношению:

$$\alpha_{micro} = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_{\infty}} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} * 100\% \quad (2.10)$$

где t_0 – начальный момент кристаллизации (плавления), мин; t_{∞} – общее время кристаллизации (плавления), мин; $\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt$ – теплота, выделившаяся в момент времени t ; $\int_{t_0}^{t_{\infty}} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt$ – общая теплота кристаллизации (плавления), или энтальпия кристаллизации (плавления), относительная погрешность измерения энтальпии $\pm 3\%$.

Полученные кривые степеней превращения воды в гидрат природного газа анализировались согласно уравнению Аврами-Ерофеева-Колмогорова:

$$\alpha_{micro} = 1 - \exp(-kt^n), \quad (2.11)$$

где n – кинетический параметр, показатель Аврами, характеризующий механизм процесса,

k – коэффициент, пропорциональный обобщенной константе скорости процесса.

Кинетический параметр n находили путем двойного логарифмирования уравнения (2.11):

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln(t) + \ln(k) \quad (2.12)$$

и построения кинетической анаморфозы второго порядка процесса в координатах $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ - $\ln(t)$. При этом угол наклона кинетической анаморфозы, имеющей вид прямой, равен константе n .

Далее, путем построения анаморфозы первого порядка в координатах $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$ - t^n по углу наклона прямой находили значение k^n [26].

Константы скорости реакций образования и разложения гидратов природного газа (K) вычислялись по соотношению Саковича согласно [138]:

$$K = nk^{1/n} \quad (2.13)$$

Степень связывания воды эмульсии в гидрат природного газа γ в ДСК-экспериментах рассчитывался как отношение величин теплоты $H_{пл}$ его разложения,

выделяющейся в сегменте нагревания, к количеству теплоты его же разложения при 100% - ой степени его связывания, равному 500 кДж/кг согласно [117]:

$$\gamma = \frac{H_{пл}}{500 * \omega} * 100\% \quad (2.14)$$

где ω – массовая доля воды в эмульсии нефти.

Особенности механизмов кристаллизации водных капель водонефтяных эмульсий изучались по форме экзотермических сигналов на полученных ДСК-термограммах [16].

Анализ формы пиков кристаллизации водной фазы ВНЭ осуществлялся по аналогии со сравнительным анализом кривых распределений по коэффициенту асимметрии Пирсона As_p [141].

Коэффициент асимметрии Пирсона характеризует асимметрию в центральной части распределения и довольно часто используется для сравнения степени выраженности асимметрии нескольких кривых распределений:

$$As_p = \frac{\bar{x} - M_0}{\sigma}, \quad (2.15)$$

где \bar{x} - среднее значение сигнала ДСК-кривой, M_0 – медиана ДСК-кривой, σ – стандартное отклонение сигнала ДСК-кривой.

Чем ближе коэффициент асимметрии As_p по модулю к 1, тем асимметрия пика кристаллизации будет существеннее и кривая будет иметь выраженную скошенность – она будет характеризоваться резким началом и растянутым завершением: при $|As_p| < 0,25$ асимметрия незначительна; при $0,25 < |As_p| < 0,5$ асимметрия умеренная; при $|As_p| > 0,5$ асимметрия значительна [141].

Таким образом, в работе определялись кинетические параметры и изучались особенности механизма процесса кристаллизации гидратов природного газа в водозэмульсионной среде различного состава, что, по нашему мнению, позволило получить достаточно обширный экспериментальный материал для формирования достоверной картины о физико-химических закономерностях протекания процессов гидратообразования в микроразмерных объемах эмульсий нефти.

2.2.4. Методика дисперсного анализа ВНЭ до и после образования в их среде гидрата природного газа

Одним из важных факторов, определяющих кинетику формирования газогидратов в водонефтяных эмульсиях, является дисперсность водных капель, распределенных в непрерывной нефтяной фазе [98].

Количественно дисперсность в системах водонефтяных эмульсий можно охарактеризовать параметром распределения линейных размеров и удельной площади капель водной фазы.

Таким образом, средние линейные размеры диспергированных в нефти капель воды до и после гидратообразования определялись по микрофотографиям объектов, полученным под оптическим микроскопом «Olympus BX 41» при увеличении объектива $\times 10-40$.

Для чего по микрофотографиям каждого образца ВНЭ производился подсчет размеров капель с общим количеством 1000 единиц в 10 различных позициях.

Полученные данные подсчета капель воды образцов эмульсий статистически анализировались, по результатам чего строились кривые распределений.

Были получены среднечисленные диаметры D_n водных капель:

$$D_n = \sum_i \frac{n_i}{\sum_i n_i} d_i = \sum_i f_{ni} d_i \quad (2.16)$$

и проанализирована степень полидисперсности капель ВНЭ по коэффициенту вариации распределения φ_n :

$$\varphi_n = \frac{\sigma}{D_n} * 100\% \quad (2.17)$$

где n_i – количество капель в i -ой фракции (диаметром d_i), $\sum_i n_i$ - суммарное количество капель (1000 единиц), f_{ni} – численная доля капель i -ой фракции, σ – стандартное отклонение величины D_n . Величина φ_n для монодисперсных систем не превышает 5-10% [113].

Дифференциальные кривые распределений построены в координатах $\Delta Q/\Delta d$ – D_n , для этого ΔQ_i каждой фракции вычисляли:

$$\Delta Q_i = f_{ni} * 100 = \frac{n_i}{\sum_i n_i} * 100 \quad (2.18)$$

Степень полидисперсности полученных кривых распределений проанализирована по уравнению Розина-Раммлера в его логарифмической форме [122]:

$$\ln\left(\ln\frac{100}{Q}\right) = a\ln D - a\ln D_e \quad (2.19)$$

а – коэффициент Розина-Раммлера, характеризующий ширину распределения капель воды в эмульсии по размерам, D_e – диаметр капель, при котором масса частиц с диаметрами более этого значения ($D > D_e$) составляет 36,8%.

Удельные площади $S_{y\partial}$ поверхностей капель ВНЭ определены как ($\text{м}^2/\text{г}$):

$$S_{y\partial} = \frac{\sum \pi D_i^2 n_i}{m_{\text{ВНЭ}} \omega} \quad (2.20)$$

где $m_{\text{ВНЭ}}$ – масса образца ВНЭ, г

ω – массовая доля воды в ВНЭ.

Расчет толщины пленки газогидрата l (мкм) на поверхности капель воды произведен из кубического уравнения:

$$\gamma = \left[1 - \frac{8\left(\frac{D_n}{2} - l\right)^3}{D_n^3} \right] * 100 \quad (2.21)$$

где γ – степень связывания воды в газогидрат в эмульсии нефти (по данным ДСК), мас.%, D_n – средний диаметр водной капли в эмульсии до гидратообразования, мкм.

2.2.5. Методика газохроматографического анализа газовой фазы, полученной в процессе разложения гидрата природного газа в среде ВНЭ

Изучение компонентного состава исходного природного газа и газовой фазы, полученной в процессе разложения газового гидрата в среде ВНЭ, проводилось на газо-адсорбционном хроматографе GC-2010 Plus ATF (Shimadzu, Япония) по ГОСТ 23781-87 «Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава» [114].

Для разделения компонентов газовой смеси использовались колонки RT-MSieve 5A, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, и Rt-Q-Bond длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм. При определении углеводородов, кислорода, азота, углекислого и угарного газов в качестве газа носителя использовался гелий. Для регистрации пиков компонентов применялись детекторы по теплопроводности, температура детектора составляла 240°C, подъем температуры производился со скоростью 10 °C/мин.

Количественный анализ компонентного состава газа был произведен и рассчитан методом абсолютной калибровки.

Степень насыщения c_i гидратной фазы i -компонентом природного газа подсчитана как отношение содержания компонента в газе, извлеченном при разложении гидрата, к его исходному количеству в природном газе.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ

Знание особенностей процессов нуклеации и диссоциации кристаллов является фундаментальной основой в понимании физико-химических закономерностей явлений образования и разрушения кристаллических веществ, в том числе и газовых гидратов, как природного, так и техногенного происхождения.

В настоящей главе обсуждаются результаты исследований кинетических параметров и особенностей механизмов образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти Иреляхского ГНМ РС(Я) с содержанием водной фазы 20-80 мас.% методами дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (ДСК), синтеза в ячейках высокого давления (ЯВД), а также дисперсионного анализа водонефтяных эмульсий [46, 47, 49, 125, 126, 146].

1.1. Изучение процесса образования гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях в ячейках высокого давления (ЯВД)

Рост гидратов газов чаще всего происходит на границе раздела фаз между водой и газом. В случае нефтяных эмульсий этот процесс усложняется наличием между газом и водной средой третьей фазы – нефтяной, которая в данном случае может выступать в качестве демпфера, обуславливающего возможные изменения, как в механизме зарождения гидратных кристаллов, так и в условиях их роста. Таким образом, основное влияние нефтяной матрицы на процесс гидратообразования будет заключаться в характере взаимодействия компонентов нефти с остальными участниками процесса гидратообразования.

Изучение количественных характеристик процесса гидратообразования в системах «эмульсия нефти – природный газ» в процессе синтеза газогидратов в ячейках высокого давления (ЯВД), например, таких как изменение давления газа-

гидратообразователя и газопоглощение водонефтяных эмульсий, позволяет выявить особенности этого процесса.

Установлено, что в процессе синтеза гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях происходит плавное падение давления газа-гидратообразователя в ЯВД (рисунок 3.1), связанное на начальном этапе с охлаждением газа, и далее – с одновременно протекающим в эмульсиях нефти процессом формирования гидратов природного газа.

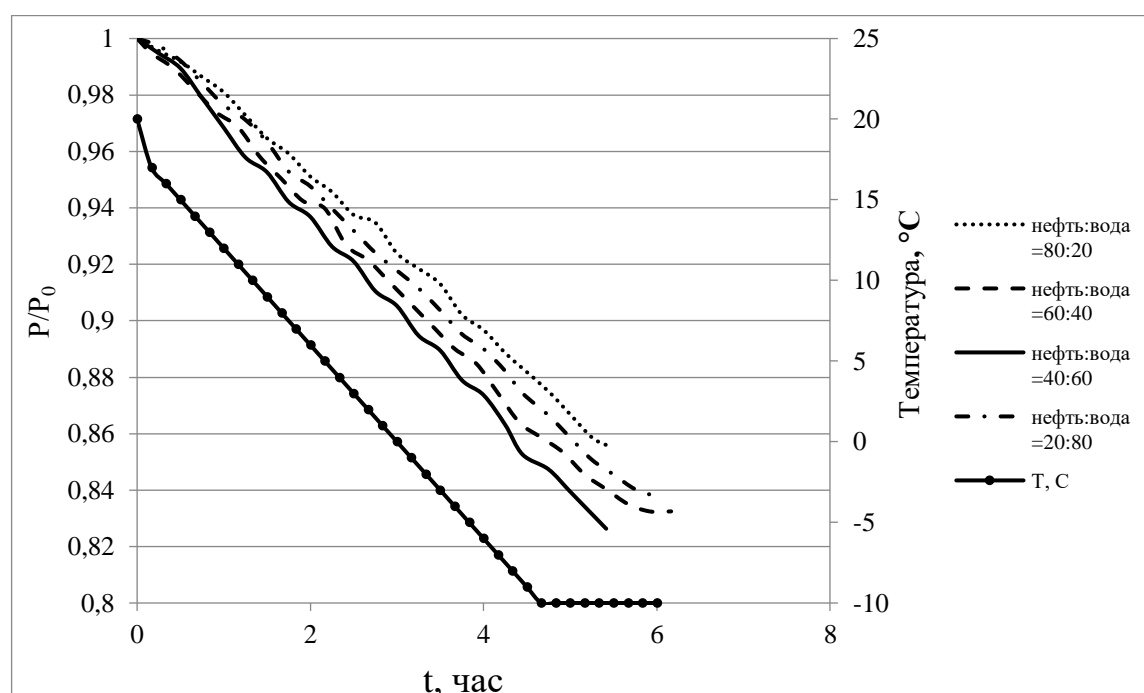


Рисунок 3.1 – Изменение давления природного газа в ЯВД в ходе синтеза гидратов природного газа в эмульсиях нефти с различным соотношением фаз

Так как вклады в падение давления в ЯВД процессами охлаждения газа и гидратообразованием в эмульсиях нефтей по своим величинам соизмеримы, кинетические кривые, построенные в координатах P/P_0-t , имеют низкую информативность, и выявить на них начало явления гидратообразования является сложной задачей. Поэтому в целях удобства были получены кинетические кривые поглощения природного газа эмульсиями нефти с учетом охлаждения газа внутри ЯВД (рисунок 3.2 и 3.3).

Кроме того, с целью сравнительного анализа были проведены дополнительные эксперименты по получению гидратов природного газа из дистиллированной воды и раствора синтетического ПАВ (сульфонола) при аналогичных термобарических условиях.

Видно, что при охлаждении ячейки с природным газом и дистиллированной водой происходит плавное увеличение объема газа в воде, вероятно, как за счет растворения, так и связывания газа в гидрат, а зависимость имеет форму адсорбционной кривой без существенного периода индукции (рисунок 3.2).

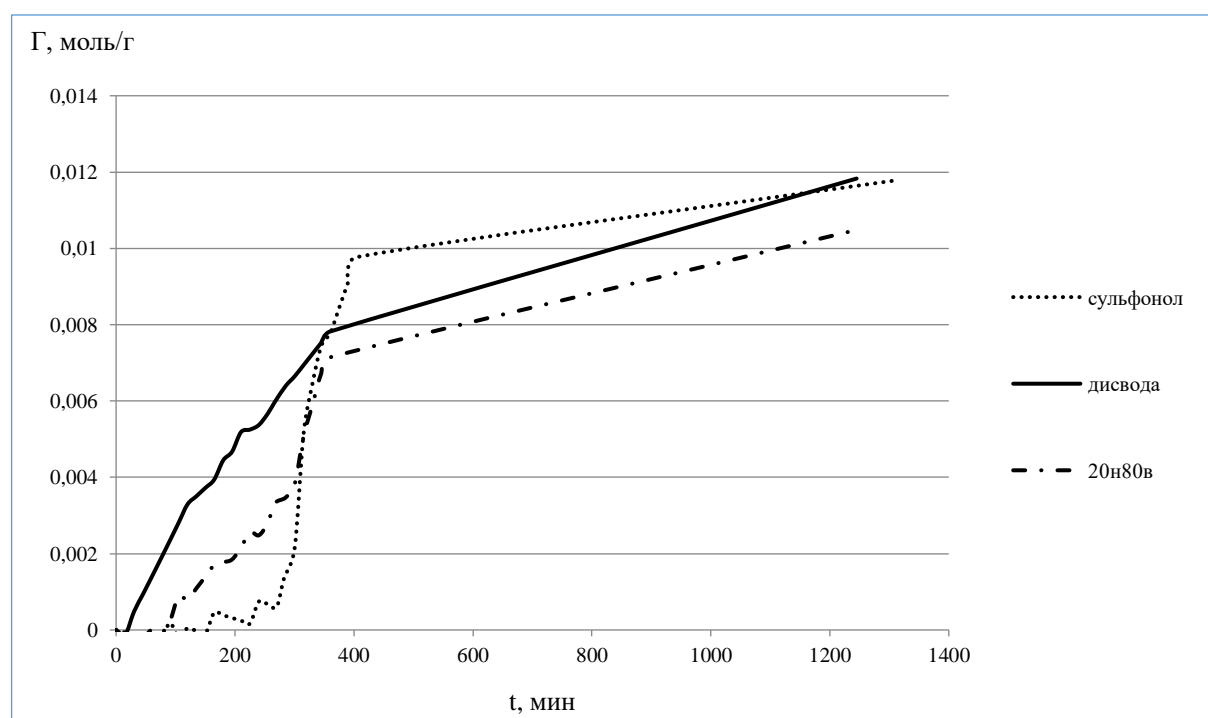


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые удельного содержания природного газа Γ в ходе синтеза гидратов в ЯВД из дистиллированной воды, раствора ПАВ (сульфонол) и водонефтяной эмульсии состава 20н:80в

Иную форму имеют кривые удельного газопоглощения в растворе синтетического ПАВ (сульфонола) и водонефтяной эмульсии, для которых характерен период индукции на начальном этапе процесса синтеза гидратов природного газа, после которого наблюдается резкое возрастание газопоглощения в результате формирования гидратов.

Период индукции наиболее выражен в процессе гидратообразования в растворе сульфонола, что связано с образованием сетки из макромолекул ПАВ на разделе фаз «жидкость - газ», препятствующей началу процесса формирования гидратов газов, при преодолении которого, скорость гидратообразования увеличивается лавинообразно и имеет значения на порядок выше, чем при прочих равных условиях в дистиллированной воде [135].

Известно, что естественные ПАВ нефти, такие как асфальтосмолопарафины, кислоты, спирты и т.д., которые по своему воздействию аналогичны кинетическим ингибиторам гидратообразования, в водонефтяных эмульсиях также приводят к задержке образования гидратов метана. Аналогичным эффектом обладают и парафины нефти [106], которые образуют на поверхности капель воды твердофазные частицы и пленки, экранирующие молекулу газа-гидратообразователя от проникновения.

Проведенными исследованиями установлено, что в эмульсиях нефти наблюдается период индукции образования гидрата природного газа (рисунок 3.2), который, по-видимому, обусловлен наличием на поверхности капель воды естественных ПАВ нефти. При этом незначительное газопоглощение связано с растворением природного газа в нефтяной фазе при снижении температуры эмульсии.

Детализированная кривая поглощения природного газа водонефтяной эмульсией $\alpha_{\text{масго}}$, при получении газогидратов в ЯВД на примере состава эмульсии 40н:60в, представлена на рисунке 3.3. На полученной экспериментальной кривой можно выделить три интервала: I - индукции, II - гидратообразования, и III – завершения процесса гидратообразования.

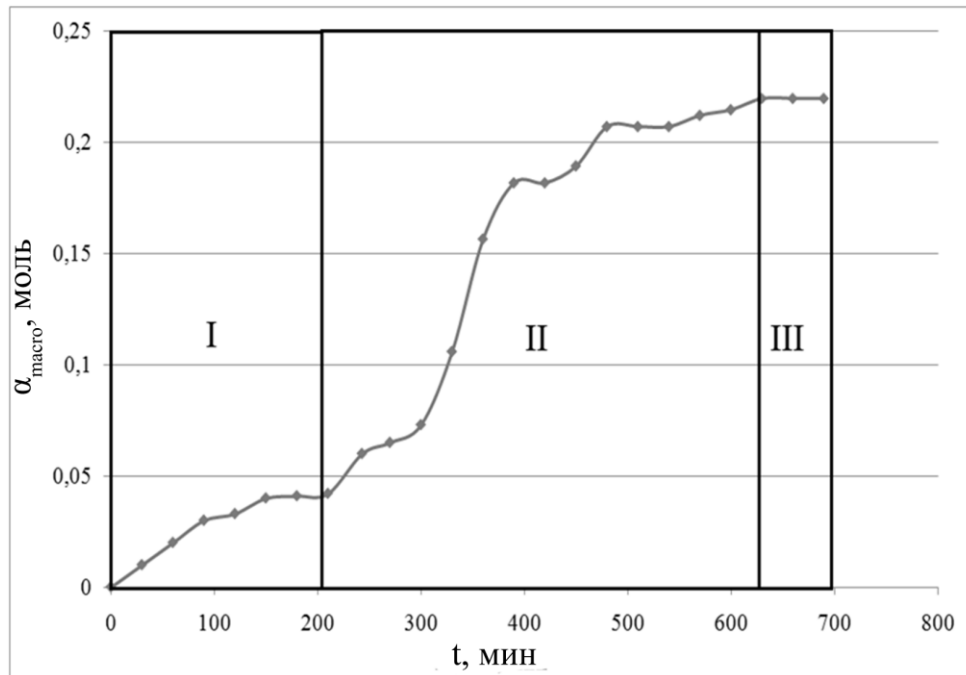


Рисунок 3.3 – Кинетическая кривая газопоглощения $\alpha_{\text{макро}}$ эмульсии состава 40н:60в в ЯВД, интервалы: I – индукции, II – гидратообразования, III – завершения процесса гидратообразования

Показано, что с увеличением количества воды в составе эмульсий продолжительность интервала индукции удлиняется в 3 раза (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Продолжительности интервала индукции (интервал I) при образовании гидратов природного газа из водонефтяных эмульсий с различным содержанием воды

Содержание воды в эмульсии, мас. %	Продолжительность интервала индукции, мин
20	45-120
40	180-285
60	250-300
80	280-330

Вероятно, худшая растворимость газа в воде, чем в нефти, вызывает удлинение времени насыщения водонефтяных эмульсий газом-

гидратообразователем до концентраций, достаточных для инициирования процесса гидратообразования.

На рисунке 3.4 представлены кривые поглощения природного газа эмульсиями на этапе гидратообразования (интервал II на кривых газопоглощения водонефтяных эмульсий). Для удобства восприятия все кривые газопоглощения водонефтяных эмульсий в интервале II приведены к нулю по оси абсцисс.

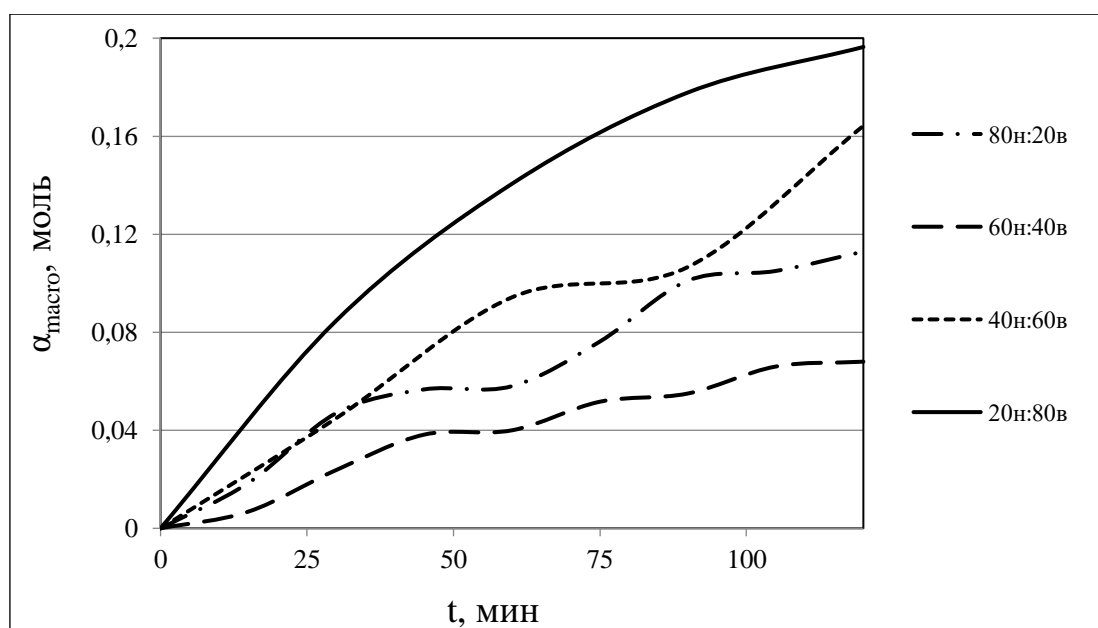


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые газопоглощения $\alpha_{\text{масгро}}$ водонефтяных эмульсий в интервале гидратообразования (интервал II)

Установлено, что в интервале II – гидратообразования, газопоглощение $\alpha_{\text{масгро}}$ эмульсией состава 20н:80в имеет вид типичной кривой адсорбции (рисунок 3.4). Видно, что в эмульсиях состава 40н:60в, 60н:40в и 80н:20в кривые газопоглощения представляют собой сумму нескольких адсорбционных кривых, в которых интенсивное газопоглощение чередуется со стадией замедления, длительностью 20-30 минут.

Также видно, что количество ступеней, то есть периодов плато, в течение которого гидратообразование затормаживается, зависит от доли воды в эмульсии: чем она меньше, тем больше ступеней. Вероятно, ступенчатость в процессе формирования гидрата из капель воды в водонефтяных эмульсиях возникает

вследствие создания локального недостатка в газе, растворенном в нефтяной матрице, которая преодолевается путем диффузии газа-гидратообразователя сквозь нефтяную фазу.

Таким образом, с уменьшением содержания воды в эмульсии роль диффузии гидратообразователя – природного газа, сквозь нефтяную матрицу к зонам роста гидратов становится существенной.

Установлено, что в ходе гидратообразования в эмульсиях нефти с ростом доли воды падает степень ее связывания в гидрат природного газа и уменьшается удельное газосодержание (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Удельное газосодержание (Γ) и степень связывания водной фазы водонефтяных эмульсий (γ) в гидрат природного газа при синтезе в ЯВД (данные по составу эмульсии 80н:20в отсутствуют ввиду малых количеств гидрата, недостаточного для отбора газа)

Параметр	Состав эмульсии нефти		
	60н:40в	40н:60в	20н:80в
Γ , см ³ /г	47	33	20
γ , %	29	20	12

Таким образом, проведенные в ЯВД синтезы гидратов природного газа в эмульсиях нефти с различным массовым соотношением нефтяной и водной фаз показали, что процесс гидратообразования характеризуется периодом индукции, продолжительность которого удлиняется с ростом количества водной фазы в эмульсиях нефти. Также показано, что роль диффузии газа сквозь нефтяную матрицу в эмульсиях нефти возрастает с увеличением содержания водной фазы, что обуславливает вид кривых газопоглощения.

1.2. Изучение кинетических параметров процесса образования и разложения гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (ДСК ВД)

Одним из самых информативных методов изучения фазовых превращений в различных системах является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), в том числе и при высоких давлениях (ДСК ВД).

В исследовании гидратов газов метод ДСК ВД используется не только для изучения их термодинамических условий образования и разложения, но также и для характеристики кинетики процессов кристаллизации и плавления. В частности, изучением кинетических закономерностей процесса кристаллизации гидратов в водонефтяных эмульсиях может быть оценено влияние массового соотношения нефтяной и водной фаз в эмульсиях на образование гидратов газов, а также выявлены основные особенности механизма формирования гидратов газов в эмульсионных системах.

Кинетические параметры процесса образования гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях изучались по ДСК-термограммам охлаждения и нагревания.

На рисунке 3.5 представлена типичная ДСК-термограмма водонефтяных эмульсий в присутствии природного газа в процессе их охлаждения (сегмент Exo.) и нагревания (сегмент Endo.). Все ДСК-термограммы образцов эмульсий имеют идентичный характер, и приведены в Приложениях 1-4 (с. 125-128).

В таблице 3.3 приведены полученные ДСК-данные для водоэмульсионных систем.

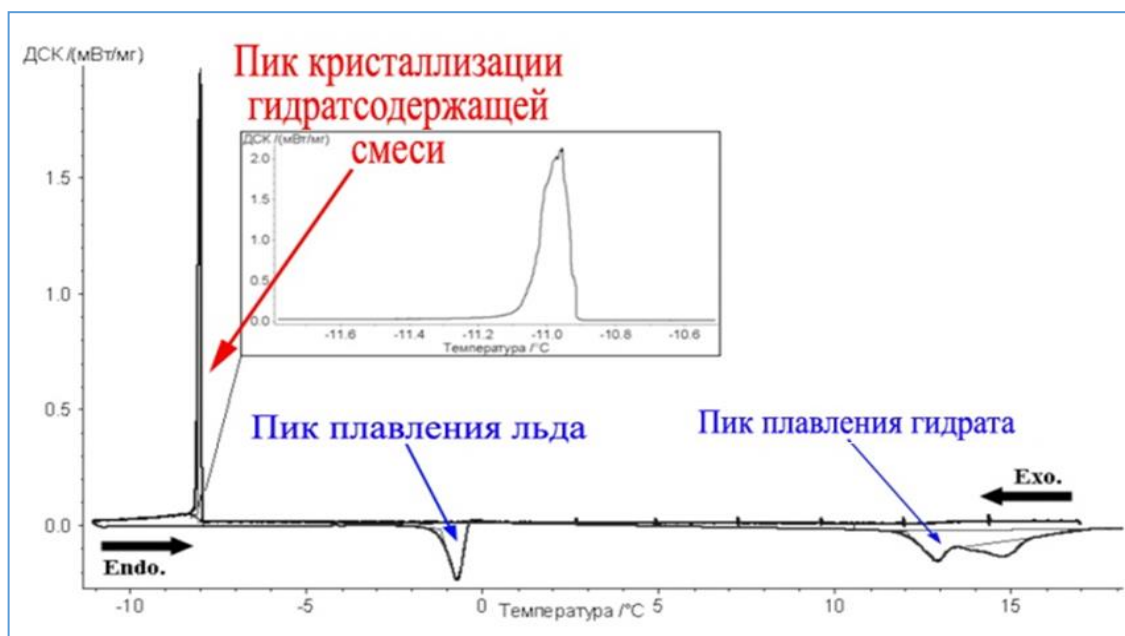


Рисунок 3.5 – Типичная ДСК-термограмма охлаждения (сегмент Exo.) и нагревания (сегмент Endo.) эмульсии нефти в присутствии природного газа

Таблица 3.3 – Значения температур и давлений фазовых переходов в водоэмульсионных системах и дистиллированной воде в присутствии природного газа и в его отсутствии (*)

Образец	№ эксп.	Условия кристаллизации	Условия плавления	
			льда	гидрата
80н:20в	1	[-11,0°C; 43,4 bar]	[-1,2°C; 41,9 bar]	[11,3°C; 41,1 bar]
	2	[-8,0°C; 46,6 bar]	[-1,2°C; 45,0 bar]	[12°C; 44,4 bar]
60н:40в	1	[-7,8°C; 44,7 bar]	[-1,2°C; 42,1 bar]	[11,3°C; 41,3 bar]
	2	[-8,6°C; 46,6 bar]	[-1,2°C; 44,7 bar]	[11,9°C; 44,0 bar]
40н:60в	1	[-9,8°C; 45,4 bar]	[-1,3°C; 42,9 bar]	[11,2°C; 42,0 bar]
	2	[-11,0°C; 44,2 bar]	[-1,2°C; 42,4 bar]	[11°C; 41,6 bar]
20н:80в	1	[-9,4°C; 44,5 bar]	[-1,2°C; 42,9 bar]	[11,4°C; 42,1 bar]
	2	[-8,7°C; 45,7 bar]	[-1,2°C; 44,0 bar]	[12,1°C; 43,3 bar]
80н:20в*	1	[-17,2°C; 0 bar]	[-0,6°C; 0 bar]	нет
Дистиллированная вода	1	[-11,4°C; 43,3 bar]	[-1,1°C; 42,1 bar]	[10,6°C; 41,2 bar]

Установлено, что на сегменте охлаждения ДСК-термограмм всех эмульсий в присутствии природного газа зарегистрирован один асимметричный экзотермический сигнал, а в сегменте нагревания два последовательных и независимых эндотермических эффекта – плавления льда и разложения гидрата природного газа (рисунок 3.5). Таким образом, показано, что в водонефтяных эмульсиях формируется гидратсодержащая смесь, состоящая из фаз льда и гидрата природного газа.

Известно, что форма ДСК-пиков определяется, в том числе, механизмами процесса кристаллизации. В работах [79, 16, 14, 11] было показано, что метод ДСК может быть использован для исследования размерных характеристик кристаллизуемой фазы, а также о степени устойчивости эмульсий к агломерации в процессе фазового перехода.

Например, асимметричный экзотермический пик с резким началом и растянутым завершением наиболее характерен для процессов замерзания достаточно крупных агломератов капель, ассоциированных друг с другом, и/или водной непрерывной фазы [79, 16, 14].

Наличие большого количества мелких экзотермических пиков на ДСК-термограмме свидетельствует о процессе замерзания индивидуальных капель воды с большим разбросом в размерах, и обособленных друг от друга непрерывной нефтяной фазой [79, 11].

Близкие по форме к кривой Гаусса экзотермические пики присущи ДСК-сигналам при замерзании капель воды, гомогенно распределенных в обратной эмульсии и/или с невысокой степенью полидисперсности и низким содержанием воды (не более 20 об.%), в которых фазовый переход водной фазы считается как сумма сигналов от каждой кристаллизуемой капли воды [16, 11].

Для удобства, первый из трех описанных выше механизмов кристаллизации водной фазы эмульсий нефти, далее будем называть «эстафетным», что подчеркнет, по-нашему мнению, путь передачи протекающего процесса между каплями водной фазы, ассоциированными друг с другом.

Два следующих описанных механизма кристаллизации, которые протекают изолированно в каждой капле воды нефтяной эмульсии, будут называться нами «микрореакторными» [146, 48].

Установлено, что в эмульсии нефти состава 80н:20в пик образования льда в отсутствие природного газа характеризуется низкой степенью асимметрии и имеет черты классической кривой Гаусса (таблица 3.4).

Из таблицы 3.4 видно, что присутствие в системе природного газа приводит к появлению асимметрии пика кристаллизации, степень которой возрастает с увеличением содержания воды в эмульсии нефти. Таким образом, асимметрия пика кристаллизации эмульсий нефти обусловлена наличием в системе природного газа.

Установлено, что степень асимметричности основного пика, характеризуемое коэффициентом асимметрии Пирсона A_{SP} (таблица 3.4), увеличивается с ростом доли воды в составе эмульсий. Так, видно, что с ростом содержания воды в эмульсии с 20 до 80 мас.% асимметрия пика кристаллизации увеличивается в 2,5 раза.

Таблица 3.4 – Средние значения коэффициента асимметрии Пирсона A_{SP} пиков кристаллизации на ДСК-граммах водонефтяных эмульсий в присутствии/отсутствии природного газа

Образец эмульсии	A_{SP}	Степень асимметрии пика кристаллизации
80н:20в без природного газа	0,11	Очень низкая
80н:20в в присутствии природного газа	0,25	Низкая
60н:40в в присутствии природного газа	0,37	Умеренная
40н:60в в присутствии природного газа	0,42	Умеренная
20н:80в в присутствии природного газа	0,62	Выраженная

Установлено, что пик кристаллизации водонефтяной эмульсии состава 80н:20в характеризуется низким коэффициентом асимметрии, что свидетельствует

об обособленном гомогенном замерзании капель водной фазы, равномерно распределенных в нефти.

Видно (таблица 3.4, Приложение 1, с.125), что в эмульсии 20н:80в форма пика имеет выраженную асимметрию с резким началом и растянутым завершением, что характерно для теплового эффекта замерзания капель флокулированных друг с другом, передача кристаллизации между которыми происходит за счет их пространственной близости гетерогенно от капли к капле.

Таким образом, показано, что кристаллизация эмульсии нефти, содержащей 20 мас.% воды, протекает по микрореакторному механизму, при содержании воды 40-60 мас.% механизм зарождения кристаллов - смешанный, а при содержании воды 80 мас.% капли водной фазы кристаллизуются по эстафетному механизму.

В работе [79] показано, что разделить начала пиков кристаллизации водной фазы в лед и гидрат бывает затруднительно, а иногда – невозможно. В нашем случае, вероятнее всего совместное образование фазы гидрата природного газа и льда, так как в работе [21] показано, что вода кристаллизуется в лед вне зависимости от давления газа в узком интервале температур от 257 до 259 К. Причем Clausse и др. [12] показали, что капли воды большего диаметра замерзают при более высоких температурах, чем капли меньшего размера.

Как видно, (таблица 3.3) кристаллизация эмульсии нефти состава 80н:20в в отсутствие природного газа с образованием только фазы льда происходит при 256 К, то есть позже, чем образование гидрата природного газа в районе температур 262-266 К в зависимости от давления природного газа.

Таким образом, на основании анализа полученных ДСК-термограмм эмульсий при охлаждении и нагревании косвенно подтвердить проявление экзотерм совместного образования смеси фаз льда и гидрата природного газа в эмульсионной системе можно по следующим признакам:

- 1) начало экзотермы на термограммах ВНЭ находится в пределах температур 262-266 К, тогда как температура замерзания капель воды эмульсии с образованием льда гораздо ниже и составляет 256 К (таблица 3.3, Приложение 5, с.129);

2) степень асимметричности пика кристаллизации водной фазы зависит от наличия/отсутствия в системе природного газа (таблица 3.4). Установлено, что с ростом количества водной фазы в эмульсиях от 20 мас.% до 80 мас.% асимметрия пика кристаллизации в присутствии природного газа изменяется от низкой до выраженной степени, что определяет механизм образования гидратсодержащей смеси в эмульсиях нефти. Образование гидратсодержащей смеси, при содержании воды в эмульсии менее 40 мас.%, происходит в процессе гомогенной кристаллизации поверхности капель с образованием гидрата природного газа, а также льда – в объеме капель водной фазы. При содержании воды в системе более 60 мас.%, процесс кристаллизация гетерогенно инициируется от капли к капле, что приводит к образованию как частиц гидрата природного газа, а из ненасыщенных природным газом капель воды – льда.

Были построены кривые степеней превращения водной фазы в гидратсодержащую смесь α (рисунок 3.6).

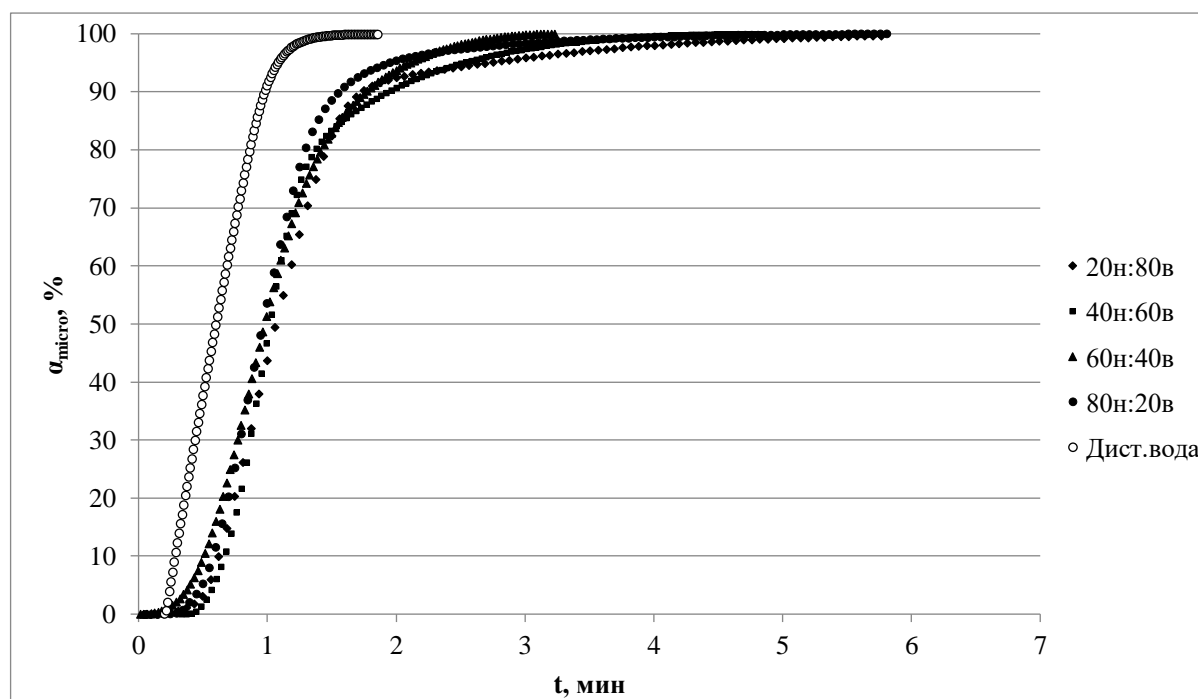


Рисунок 3.6 – Кривые степеней превращения α_{micro} дистиллированной воды в гидрат природного газа и водных капель в гидратсодержащую фазу в водонефтяных эмульсиях при охлаждении

На рисунке 3.6 видно, что все кривые превращения α_{micro} воды в кристаллическую фазу имеют S-образную форму.

Установлено, что кривые кристаллизации водной фазы в эмульсиях нефти при низких значениях степеней превращения ($\alpha < 5\%$) имеют небольшой этап разгона – своего рода период индукции, который отсутствует на кривой кристаллизации дистиллированной воды, а при высоких степенях превращения ($\alpha > 80\%$) имеют протяженный этап замедления, вероятно, связанный с происходящей сменой преобладающего характера кристаллизации водных капель – с кинетического в диффузионный.

Также видно, что кристаллизация дистиллированной воды с образованием гидрата природного газа занимает 2 минуты, а водной фазы в эмульсиях нефти – до 6 минут; период полупревращения составляет для дистиллированной воды 0,6 минут, а для эмульсий нефти – около 1 минуты.

Таким образом, весь процесс кристаллизации водной фазы в эмульсиях нефти протекает в 3 раза медленнее, чем в дистиллированной воде, и характеризуется этапами разгона и замедления процесса кристаллизации.

Полученные кривые степеней превращения в кристаллическую фазу были проанализированы согласно уравнению формальной кинетики Авраами-Ерофеева-Колмогорова.

Видно (рисунок 3.7), что анаморфозы кривых превращения водной фазы в водонефтяных эмульсиях расположены близко друг от друга и в области справа относительно анаморфозы для дистиллированной воды, что свидетельствует о различии во временах начала процесса кристаллизации.

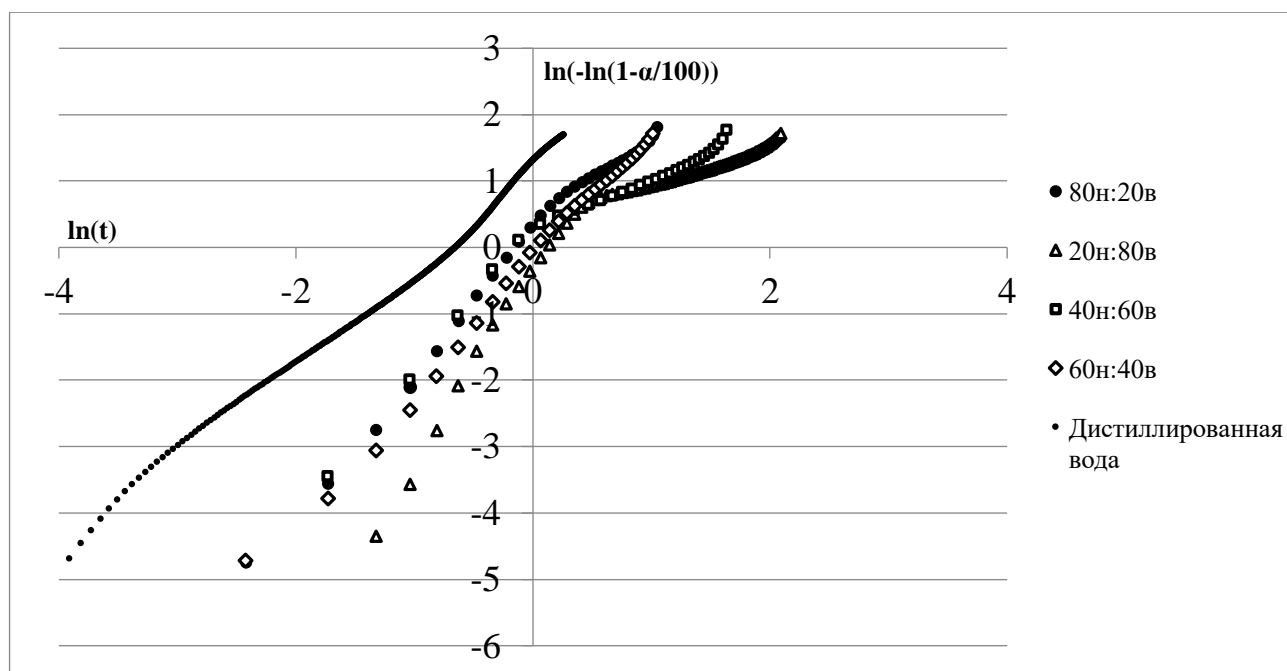


Рисунок 3.7 – Вторичные анаморфозы кривых степеней превращения в кристаллическую фазу для дистиллированной воды и водной фазы в составе водонефтяных эмульсий при охлаждении

Установлено, что все анаморфозы прямолинейны в области значений функции $f = \ln[-\ln(1-\alpha/100)] \in [-0.09; -2.97]$, что соответствует диапазону степеней превращения $\alpha \in [5; 60]$, следовательно, в указанном интервале степеней превращения α анаморфозы могут быть достоверно подвергнуты анализу кинетики процесса кристаллизации.

По кривым степеней превращения α (рисунок 3.6) были подсчитаны кинетические параметры процессов кристаллизации и плавления фазы гидрата природного газа в водонефтяных эмульсиях нефти (таблица 3.5).

Установлено, что при повышении количества водной фазы в эмульсиях нефти и переходе от микрореакторного механизма кристаллизации к эстафетному возрастает параметр Аврами $n_{кр}$ (таблица 3.5), что связано с увеличением степеней свободы этого процесса (λ) и изменением направлений процесса кристаллизации водной фазы эмульсий нефти.

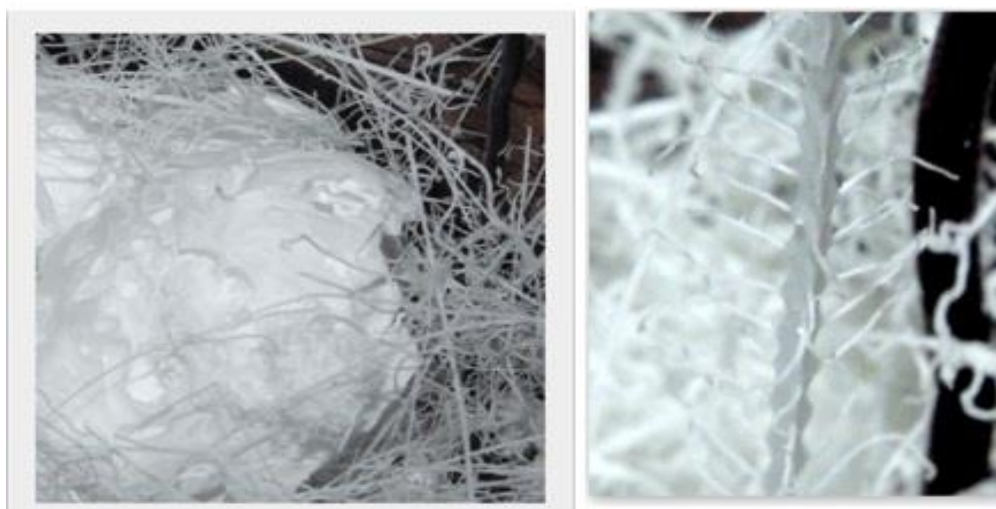
Таблица 3.5 – Значения параметра Аврами ($n_{кр}$) степени свободы (λ), количества стадий нуклеации (ϕ), геометрии кристаллов дистиллированной воды и преобладающий механизм процесса кристаллизации непрерывной фазы водонефтяных эмульсий с различным содержанием водной фазы в присутствии природного газа и в его отсутствии (*)(R^2 – величина достоверности аппроксимации)

Объект	$n_{кр}$	ϕ	λ	R^2	Геометрия кристаллов	Преобладающий механизм нуклеации в ВНЭ
Дистиллированная вода	1,5	0	1	0,991	Нити, единичные кристаллиты	-
80н:20в	2,5	1	1	0,998	Единичные кристаллиты	Микро-реакторный
60н:40в	2,5	1	1	0,999	Единичные кристаллиты	Смешанный
40н:60в	2,7	1	2	0,997	Корка	Смешанный
20н:80в	3,9	1	3	0,984	Сферолит	Эстафетный
80н:20в*	4,2	1	3	0,999	Сферолит	-

Установлено, что процессы кристаллизации гидратов природного газа как в эмульсиях, так и в дистиллированной воде, имеют значения параметра Аврами $n_{кр} > 1$, свидетельствующий о протекании фазового превращения в кинетической области (таблица 3.5).

Установлено (таблица 3.5), что в процессе кристаллизации непрерывной фазы дистиллированной воды в присутствии природного газа, кристаллиты формируются путем мгновенной нуклеации зародышей ($\phi=0$) с их последующим однонаправленным ростом ($\lambda=1$), вероятно, в виде нитей или отдельных образований. В пользу этого предположения служит факт получения гидратов из дистиллированной воды и природного газа в экспериментах в ЯВД, морфология

которых представлена нитеобразными и дендритно-фрактальными образованиями (рисунок 3.8) [139].



А)

Б)

Рисунок 3.8 – Фотографии гидрата природного газа, полученных в ЯВД из дистиллированной воды: А) нитеобразной структуры; Б) дендритно-фрактальной структуры [139]

В нефтяных эмульсиях в присутствии природного газа наблюдается рост показателя Авраами процесса кристаллизации, как за счет количества стадий φ , так и за счет степени свободы λ процесса нуклеации. Последний параметр нуклеации – степень свободы – определяет геометрию растущих кристаллов и, кроме того, связан со сменой механизма процесса кристаллизации водной фазы эмульсий (таблица 3.5).

Установлено, что в водонефтяных системах нуклеация гидратных кристаллов происходит непрерывно, с их последующим ростом на протяжении всего процесса кристаллизации ($\varphi=1$).

Установлено, что степень свободы кристаллизации возрастает с увеличением содержания воды в водонефтяной системе, что влечет за собой изменения в геометрии растущих кристаллов. Так, при содержании воды до 40 мас.% в нефти формируются единичные гидратные кристаллиты (рисунок 3.9, II).

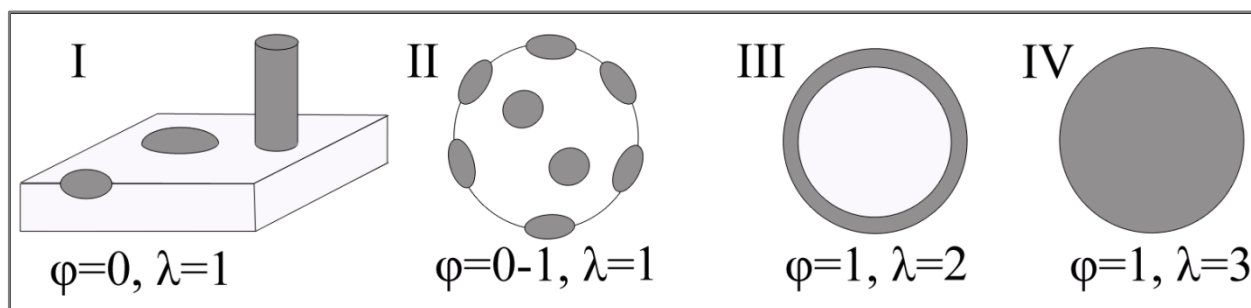


Рисунок 3.9 - Схемы роста кристаллов гидрата природного газа на: I) поверхности дистиллированной воды; и каплях водонефтяной эмульсии при содержании воды: II) не более 40 мас.%; III) 60 мас.% (в разрезе); IV) 80 мас.% (в разрезе). Серым цветом обозначена гидратная фаза, белым – фаза льда

В этих эмульсиях с низким содержанием воды, вероятно, может происходить формирование «змеевидных» гидратов (рисунок 1.6, Б), растущих на границе раздела «вода-нефть» [1], вплоть до образования «шерстяных клубков», что объясняется наличием высокого содержания ПАВ в нефти – как синтетических, так и естественного происхождения [23]. Возможно, ПАВ нефти, сконцентрированные на поверхности капель воды, препятствуют свободному росту кристаллов гидрата, вынуждая его «тесниться» в промежутках между макромолекулами ПАВ.

При содержании воды в эмульсии 60 мас.% гидрат образуется в виде корки на поверхности капли (рисунок 3.9, III), а при 80 мас.% воды в нефти растут сферолитные образования (рисунок 3.9, IV), что подтверждается общепринятыми моделями образования гидрата в эмульсиях на поверхности капель воды [32].

Установлено, что образование фазы льда в водонефтяной системе (80н:20в*) характеризуется высокой степенью свободы ($\lambda=3$), протекает по всем направлениям и приводит к образованию сферолита.

Стоит отметить, что схемы роста кристаллов гидрата природного газа, приведенные на рисунке 3.9, носят расчетный характер и являются модельными схемами, которые в дальнейшем нуждаются в подтверждении и более детальном изучении прямыми методами исследования надмолекулярной структуры (ПЭМ, АСМ и др.).

Таким образом, более низкие значения параметра $n_{кр}$ обусловлены протеканием кристаллизации на поверхности капель водной фазы, то есть с процессами гидратообразования. Тогда как высокие значения $n_{кр}$, в отсутствие природного газа в системе, связаны с превращением всего объема водных капель в лед.

Видно, что чем ниже значение параметра $n_{кр}$, тем выше степень связывания воды в гидратную форму (рисунок 3.10).

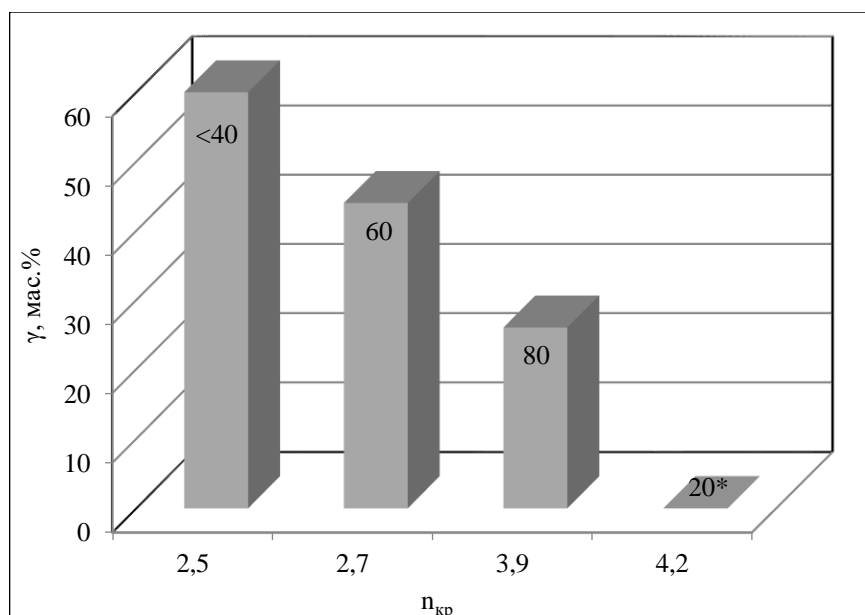


Рисунок 3.10 – Зависимость степени связывания воды в составе эмульсии нефти в гидрат природного газа γ от параметра Аврами $n_{кр}$ (цифрами указано содержание воды в эмульсии, мас.%)

Таким образом, установлено, что показатель Аврами находится в обратной зависимости от степени связывания водной фазы эмульсий в гидрат природного газа γ .

Показано, что преобладающим процессом кристаллизации водной фазы эмульсий нефти с образованием гидратсодержащей смеси при высоких значениях параметра Аврами является формирование льда, а при низких – процесс образования гидрата природного газа.

Таким образом, процессы образования гидрата природного газа и льда являются конкурирующими и регулируются содержанием водной фазы в эмульсии нефти.

Как было отмечено в п.п. 1.1.2 и 1.3.1, процесс гидратообразования имеет стохастическую природу, движущей силой которого, в том числе, при образовании гидратов метана в эмульсиях нефтей, является переохлаждение системы – разность между равновесной температурой гидратообразования и наблюдаемой в эксперименте ДСК температурой кристаллизации.

Различия в природе процессов образования льда и газогидрата в эмульсиях нефти приводят к увеличению температуры и скорости гидратообразования по сравнению с льдообразованием. Видно (рисунок 3.11), что в отсутствие природного газа в водонефтяной эмульсии состава 80н:20в наблюдается фазовый переход воды в лед при температуре 255 К, тогда как природный газ связывает водную фазу эмульсий в гидрат в диапазоне температур от 262 до 266 К.

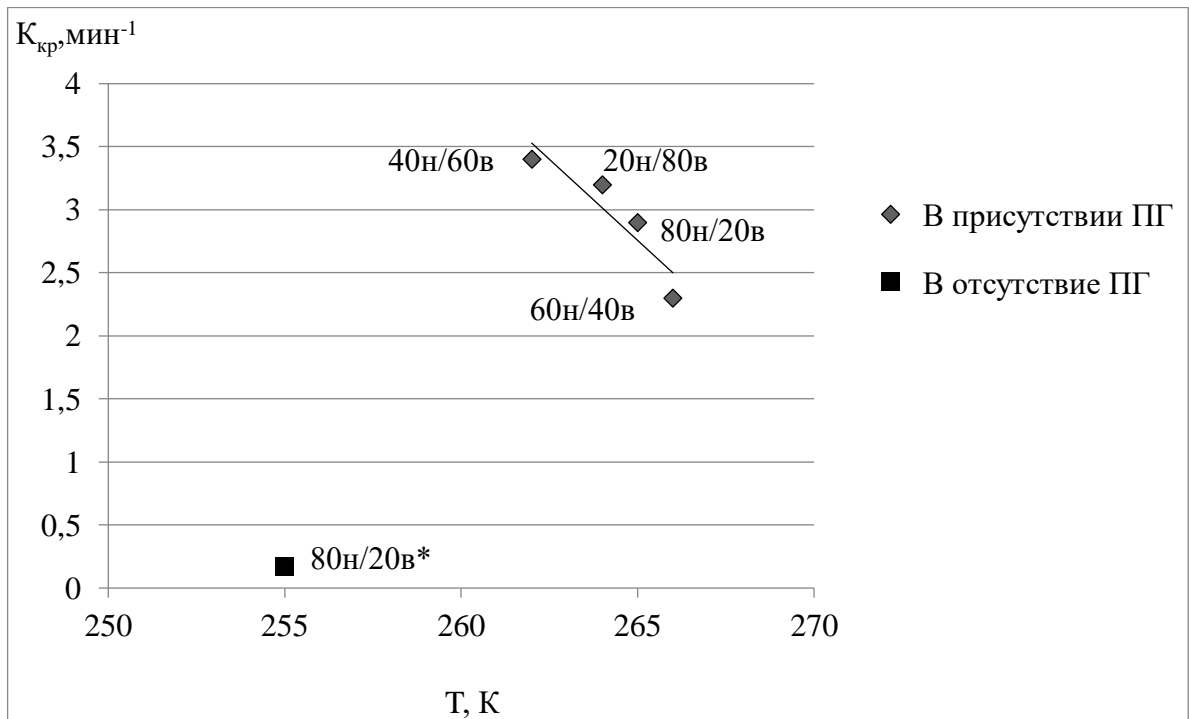
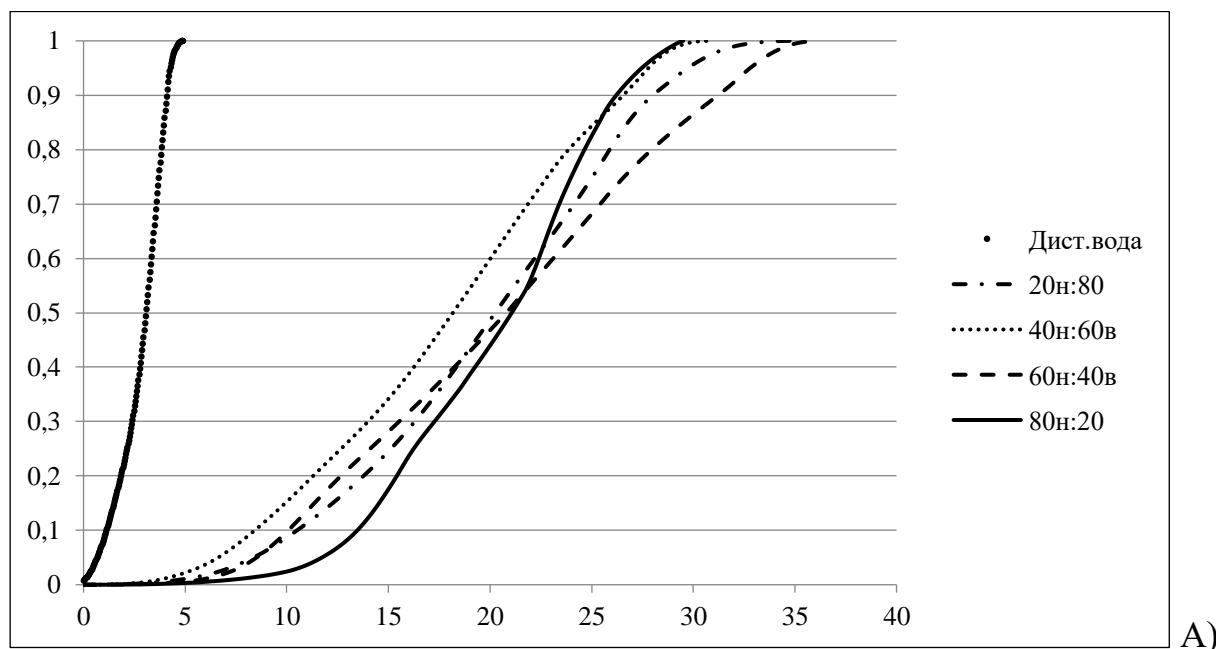


Рисунок 3.11 – Зависимость констант скоростей кристаллизации водной фазы $K_{кр}$ эмульсий нефти в присутствии и отсутствии (*) природного газа от температуры

Установлено, что значения констант скоростей процесса кристаллизации эмульсий нефти всех составов, в присутствии природного газа, составляют 2,3-3,4 мин⁻¹, что в 13-20 раз превышает этот показатель для эмульсии состава 80н:20в, не содержащей природный газ.

Показано, что температурные условия гидратообразования в эмульсиях нефтей не зависят от содержания водной фазы и регулируются переохлаждением, способствующим повышению скорости образования в них гидратов природного газа. Установлено, что переохлаждение системы «водонефтяная эмульсия – природный газ» с 266 до 262 К приводит к линейному увеличению константы скорости образования гидратов природного газа в 1,5 раза (рисунок 3.11).

Установлено, что разложение гидратов природного газа в эмульсиях нефти происходит за 30-35 минут, в дистиллированной воде – за 5 минут; период полупревращения составляет для дистиллированной воды около 3 минут, а для эмульсий нефти – около 20 минут (рисунок 3.12, А).



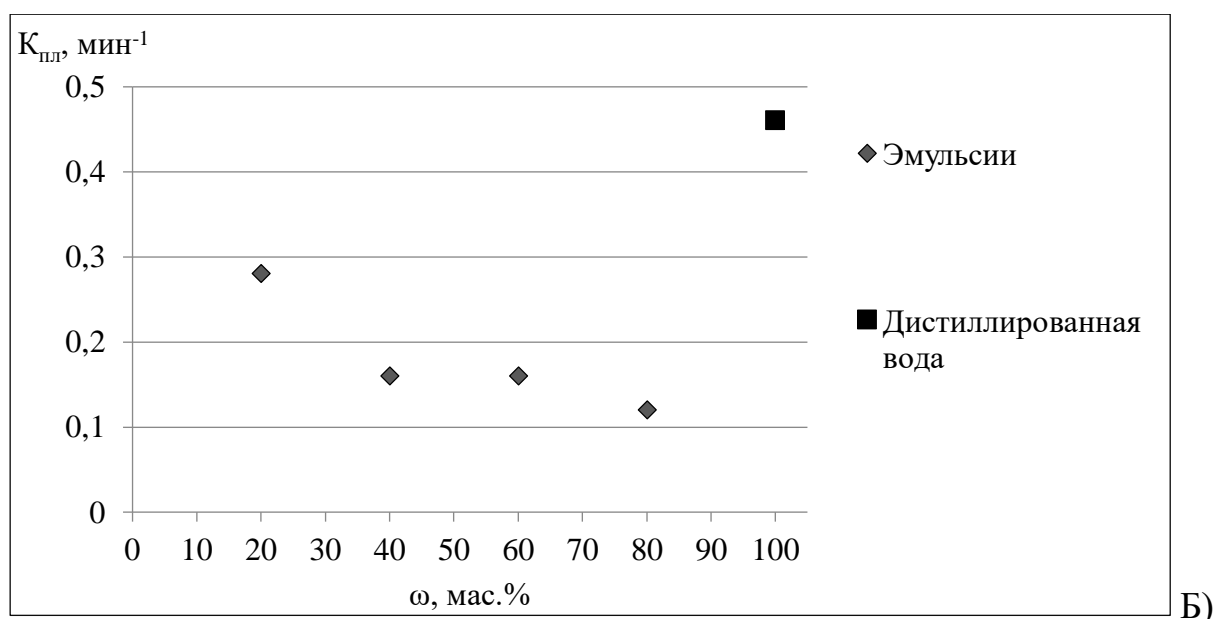


Рисунок 3.12 – А) Кривые степеней превращения α_{micro} при разложении гидратов природного газа, синтезированных в эмульсиях нефти и в дистиллированной воде, и Б) их константы скоростей разложения $K_{\text{пл}}$

Таким образом, гидраты природного газа в эмульсиях нефти разлагаются медленнее 6-7 раз, чем гидраты того же газа, полученные из непрерывной фазы дистиллированной воды.

Как правило, по значениям константы плавления судят об устойчивости газогидратов. Установлено, что гидраты природного газа, полученные в эмульсиях нефти, в 2-2,5 раза устойчивее, чем синтезированные из дистиллированной воды (рисунок 3.12, Б).

Видно, что наименьшей $K_{\text{пл}}$, а, следовательно, максимальной устойчивостью к разложению, обладают гидраты природного газа, полученные в эмульсиях нефти с содержанием воды 80 мас. %.

Таким образом, показано, что чем выше содержание воды в эмульсии нефти, тем выше устойчивость формируемых гидратов природного газа.

Вероятно, что возрастание устойчивости гидратов природного газа, формируемых в среде эмульсий нефти с различным содержанием водной фазы, связано с изменением их морфологии. Так, установлено, что в эмульсиях с 20 мас. % воды образуются тонкодисперсные легкоплавкие гидраты, тогда как в эмульсиях,

содержащих 80 мас.% воды, растут агломераты гидратов, разлагающиеся медленнее.

В работе [91] установлено, что скорость разложения гидратов метана зависит от дисперсности частиц газогидрата, и увеличивается пропорционально соотношению площади частицы к ее объему.

Известно, что разложение гидратсодержащих частиц в эмульсиях, в зависимости от их смачиваемости и антиагломерирующей активности нефти, может приводить к коалесценции водных капель с укрупнением их конечных размеров, вплоть до разделения нефтяной эмульсии на непрерывные фазы (п. 1.3.3).

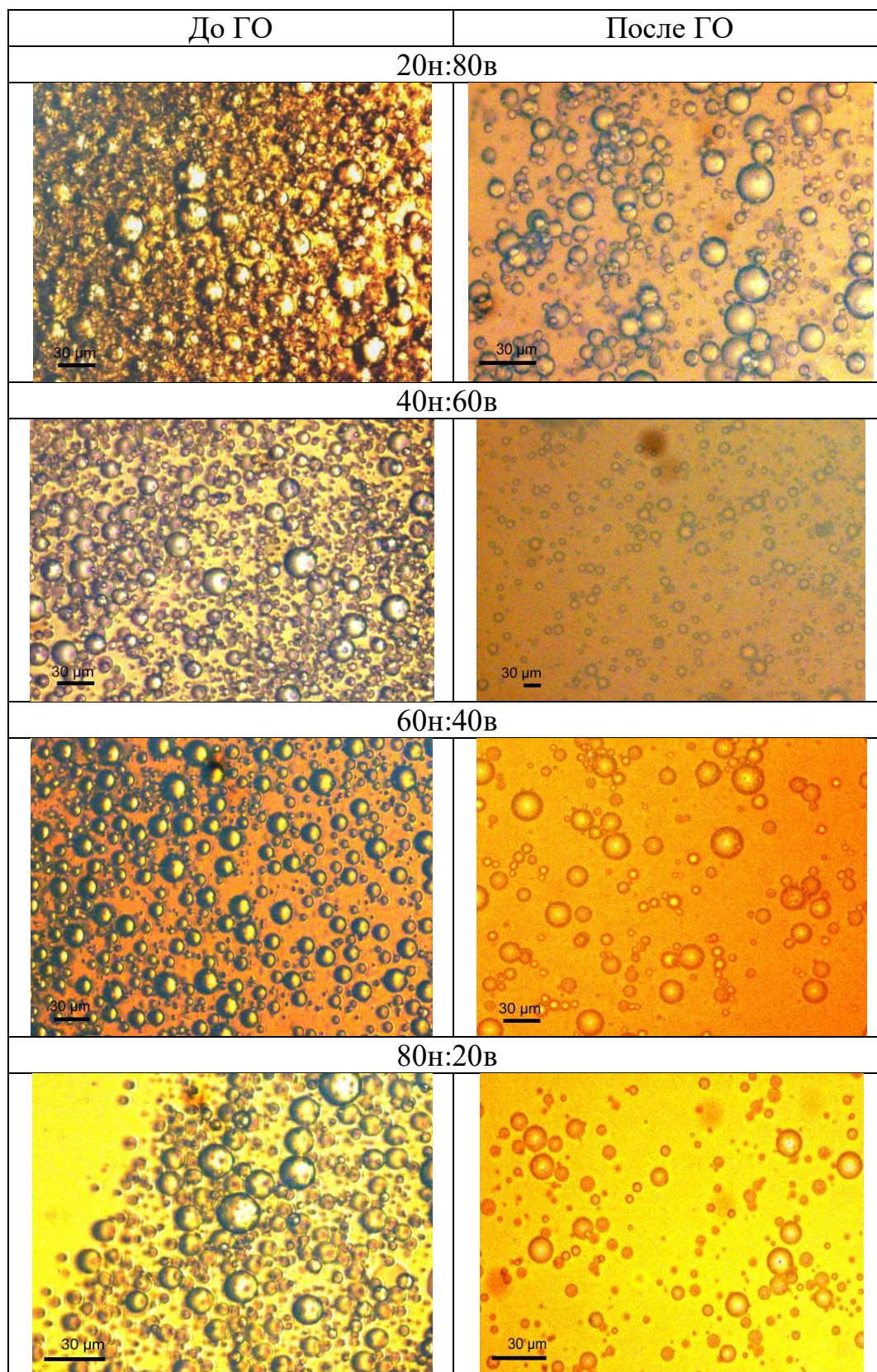
В таблице 3.6 представлены микрофотографии эмульсий нефти до и после цикла образования/разложения гидратов природного газа в их среде. Видно, что в результате последовательного протекания процессов образования и разложения гидрата природного газа во всех образцах водонефтяных эмульсий непрерывной фазой является нефть. Установлено, что электропроводность во всех образцах до и после гидратообразования отсутствует. Таким образом, в результате образования гидрата природного газа тип эмульсии нефти не изменяется и сохраняется в виде «вода-в-нефти».

На рисунке 3.13 приведены кривые распределения, а в таблице 3.7 – результаты дисперсного анализа водонефтяных систем до и после цикла образования/разложения гидратов природного газа.

Установлено, что средние диаметры водных капель в ВНЭ до и после цикла образования/разложения подчиняются логнормальному распределению (рисунок 3.13). Аналогичный результат был получен авторами работы [98], в которой показано, что распределение капель эмульсии нефти по средним линейным размерам в процессе гидратообразования подчиняется логнормальному распределению, что характерно для большинства природных дисперсных систем.

Видно, что до цикла образования/разложения гидратов распределение капель по размерам преимущественно мономодальные, а после цикла – би- и тримодальные.

Таблица 3.6 - Микрофотографии образцов ВНЭ до и после цикла образования/разложения гидратов природного газа



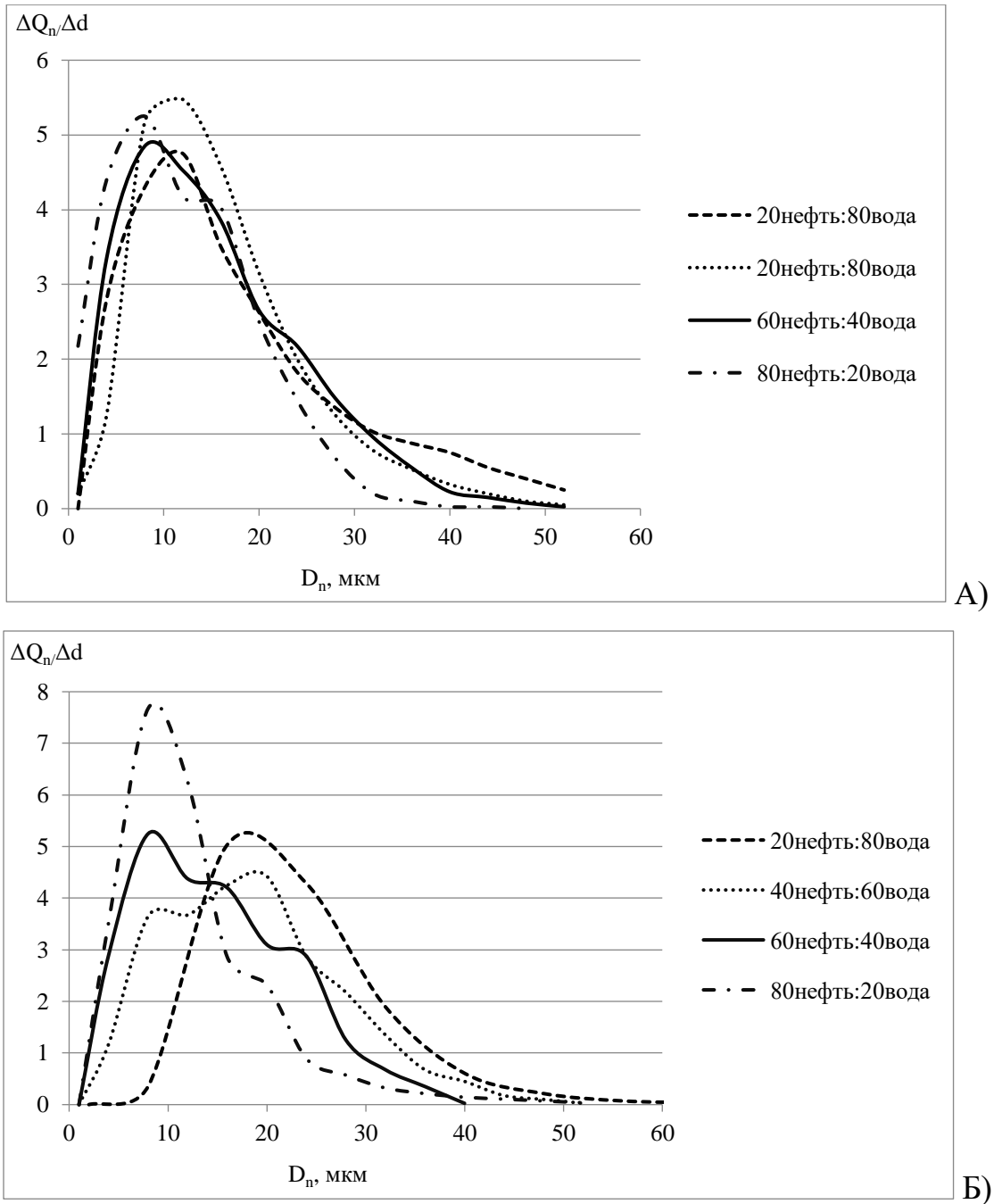


Рисунок 3.13 – Дифференциальные кривые численного распределения капель воды в эмульсиях нефти по размерам до (А) и после (Б) цикла образования/разложения гидратов природного газа

Среднечисленный диаметр капель воды (D_n) в исходных эмульсиях нефти составляет 15-17 мкм (таблица 3.7). После цикла образования/разложения среднечисленный диаметр водных капель в ВНЭ с низким водосодержанием не изменяется, а с высокой обводненностью немного увеличивается.

Таблица 3.7 – Среднечисленные (D_n) диаметры водных капель эмульсий нефти и коэффициент уравнения Розина-Раммлера a для описания кривых распределения до и после гидратообразования в эмульсиях нефти с различным содержанием воды ω

Содержание воды в эмульсии, ω , мас. %	До гидратообразования, мкм		После гидратообразования, мкм	
	D_n , мкм	a	D_n , мкм	a
20	15,60±7,65	3,6	14,65±8,48	2,7
40	15,42±9,17	3,4	14,98±7,84	3,6
60	16,17±8,74	3,4	18,55±8,97	3,8
80	17,74±11,39	3,2	23,02±10,70	4,1

Установлено, что последовательное протекание процессов образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти с содержанием водной фазы более 60 мас.% воды приводит к увеличению средних размеров капель воды на 2-6 мкм (таблица 3.7).

Таким образом, в процессе гидратообразования происходит слияние некоторой доли капель воды с укрупнением их конечного диаметра после разложения гидрата.

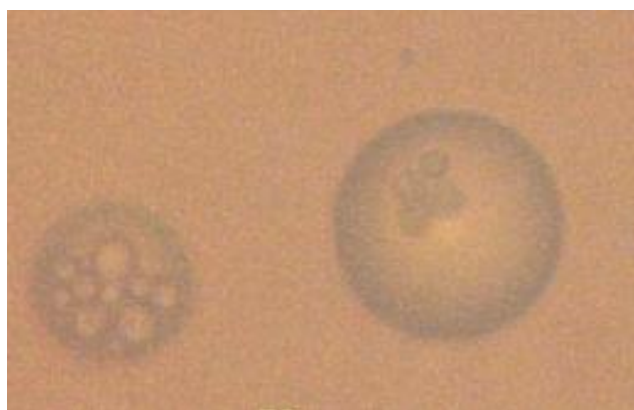


Рисунок 3.14 – Составные капли эмульсии 40н:60в после цикла образования/разложения гидрата природного газа в ее среде. Видны множественные капли внутри крупной водной капли

На рисунке 3.14 видно, что в результате цикла образования/разложения гидрата природного газа в эмульсии нефти образуются составные капли – мелкие капли воды внутри крупных капель водной фазы эмульсии. Их образование, по-видимому, происходит при слиянии капель водной фазы, в ходе которого мелкие капли сохраняют свои границы раздела фаз благодаря повышенным концентрациям ПАВ, и таким образом, включаются внутрь капли без разрушения границ раздела фаз.

Таким образом, в результате цикла образования/разложения гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий процессу слияния подвергаются преимущественно капли больших и средних размеров, а мелкие капли не проявляют большой склонности к слиянию.

В конечном итоге этот процесс приводит к уменьшению степени полидисперсности эмульсионной системы, о чем свидетельствует увеличение коэффициента Розина-Раммлера a в цикле образования/разложения гидратов (таблица 3.7).

Следует отметить, что в высокообводненных эмульсиях укрупнение капель воды при гидратообразовании происходит с высокой долей вероятности за счет пространственной близости плотно расположенных капель воды, и в которых процесс гидратообразования протекает по «эстафетному» механизму.

Таким образом, в третьей главе показано, что механизм образования гидратов природного газа в эмульсиях определяется количеством воды в их составе и протекает по микрореакторному типу с образованием слабоустойчивых тонкодисперсных гидратов, либо по эстафетному пути с коалесценцией капель воды и образованием устойчивых гидратсодержащих агломератов (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Механизм образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти с различным содержанием водной фазы. Стадии: I - до гидратообразования, II - гидратообразование, II' - гидратообразование с агломерацией, III - разложение гидрата

<p>I. Количество воды в эмульсии нефти (менее 40 мас.%)</p> 	<p>«Микрореакторный» механизм кристаллизации (II):</p> <ul style="list-style-type: none"> - низкая степень свободы кристаллизации ($n_{кр}=2,5$); - образуются тонкодисперсные, слабоустойчивые газогидратные частицы ($K_{пл}= 0,28 \text{ мин}^{-1}$); <p>Без укрупнения капель после гидратообразования (III) – сохранение стабильности эмульсии</p>
<p>II. Количество воды в эмульсии нефти (40-60 мас.%)</p> 	<p>Смешанный механизм:</p> <ul style="list-style-type: none"> - $n_{кр}=2,7$; - образуются гидраты средней устойчивости ($K_{пл} = 0,16 \text{ мин}^{-1}$). <p>С укрупнением капель после гидратообразования (III) на 0-2 мкм – дестабилизация эмульсии нефти</p>
<p>III. Количество воды в эмульсии нефти (более 60 мас.%)</p> 	<p>«Эстафетный» механизм:</p> <ul style="list-style-type: none"> - высокая степень свободы кристаллизации ($n_{кр}=3,9$); - образование устойчивых агломератов гидратов природного газа ($K_{пл}= 0,12 \text{ мин}^{-1}$). <p>С укрупнение капель воды до 6 мкм – потеря устойчивости эмульсии нефти</p>

Выводы по главе 3

Таким образом, в третьей главе:

- установлен ступенчатый характер процесса формирования гидратов в водонефтяных эмульсиях;

- показано, что формирование гидратов в высокообводненных водонефтяных эмульсиях отличается более длительным периодом индукции;

- установлено, что степень асимметричности пика кристаллизации водной фазы на ДСК-термограммах водонефтяных эмульсий зависит от наличия/отсутствия в системе природного газа;

- показано, что с ростом количества водной фазы в эмульсиях от 20 мас.% до 80 мас.% асимметрия пика кристаллизации в присутствии природного газа изменяется от низкой до выраженной степени, что определяет механизм образования гидратсодержащей смеси в эмульсиях нефти. Образование гидратсодержащей смеси, при содержании воды в эмульсии менее 40 мас.%, происходит в процессе гомогенной кристаллизации поверхности капель с образованием гидрата природного газа, а также льда – в объеме капель водной фазы. При содержании воды в системе более 60 мас.%, процесс кристаллизация индуцируется от капли к капле, что приводит к образованию как частиц гидрата природного газа, а из ненасыщенных природным газом капель воды образуется лед;

- с ростом обводненности эмульсии кристаллизация водных капель приобретает дополнительные степени свободы, и формируются более устойчивые гидраты природного газа;

- установлено, что цикл последовательного образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти с содержанием водной фазы более 60 мас.% воды приводит к увеличению диаметра капель воды за счет слияния капель средних и крупных размеров.

ГЛАВА 4. СОСТАВ, СОДЕРЖАНИЕ, МОРФОЛОГИЯ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ

В главе приведены результаты исследования морфологии и составов, а также равновесных Р,Т-условий существования гидратов природного газа, получаемых в водонефтяных эмульсиях. Результаты, приведенные в текущей главе, представлены в публикациях [127, 146, 126, 49].

4.1. Исследование морфологии и содержания гидратов природного газа, полученных в эмульсиях нефти

Установлено, что количество воды в эмульсиях нефти и их текстура определяют морфологию образующихся гидратов природного газа.

Видно, что газогидраты в эмульсии нефти состава 20н:80в образуются без предпочтительных направлений роста во всем объеме взаимодействующей системы и формируют слоистые островные агломераты, между которыми заземлена нефть (рисунок 4.1).

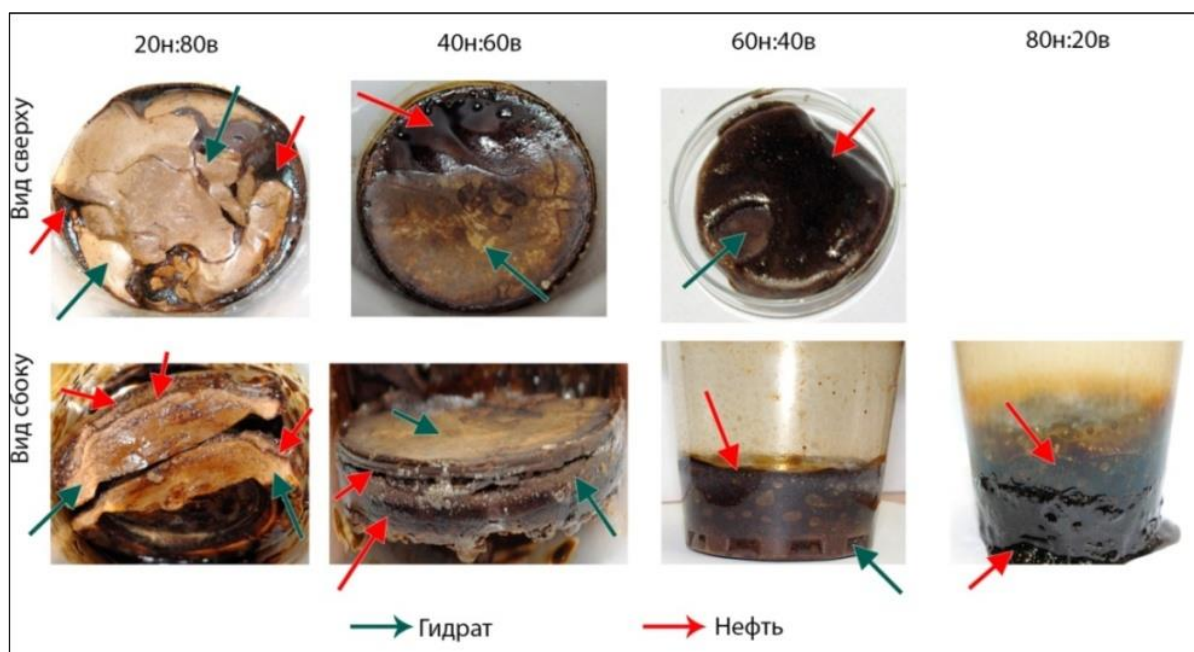


Рисунок 4.1 – Вид сформированных гидратов природного газа в эмульсиях нефти

В эмульсии состава 40н:60в на поверхности образовавшегося гидратного агломерата находится вытесненная из системы нефть. При дальнейшем уменьшении содержания воды в эмульсии до 40 и 20 мас.%, на дне сосуда образуются легкоразлагающиеся дисперсные гидраты, суспендированные в нефти.

В эмульсиях с высоким содержанием воды – 80 мас.%, образование слоистых форм газогидрата можно объяснить наличием однородной гелеобразной текстуры, в которой капли воды распределяются по всему объему. Кроме этого, формирование слоистой структуры гидратсодержащей эмульсионной смеси, возможно, обусловлено ступенчатостью процесса формирования гидратов в ВНЭ, что было установлено в п. 3.1.

Формирование тонкодисперсного гидрата в эмульсиях, содержащих менее 40 мас.% воды, связано с уменьшением содержания воды в нефти и разрушением начальной текстуры исходной эмульсии.

Примечательно, что в эмульсиях с высоким содержанием воды (более 60 мас.%) гидратсодержащие агломераты имеют неоднородный по окраске вид, аналогичный приведенный в работе [90], в которой наблюдали образование совместных отложений гидратов углекислого газа, льда и парафиновых отложений нефти в узких трубках.

Таким образом, при увеличении содержания водной фазы происходит формирование агломератов льда и гидрата, при разложении которых происходит слияние капель воды с укрупнением их конечного размера.

Известно, что процесс формирования газогидратов на поверхности капель воды, за счет повышенной смачиваемости гидратных частиц, может приводить к их агломерации и, соответственно, к дестабилизации эмульсий нефти с ее расслоением на составные фазы.

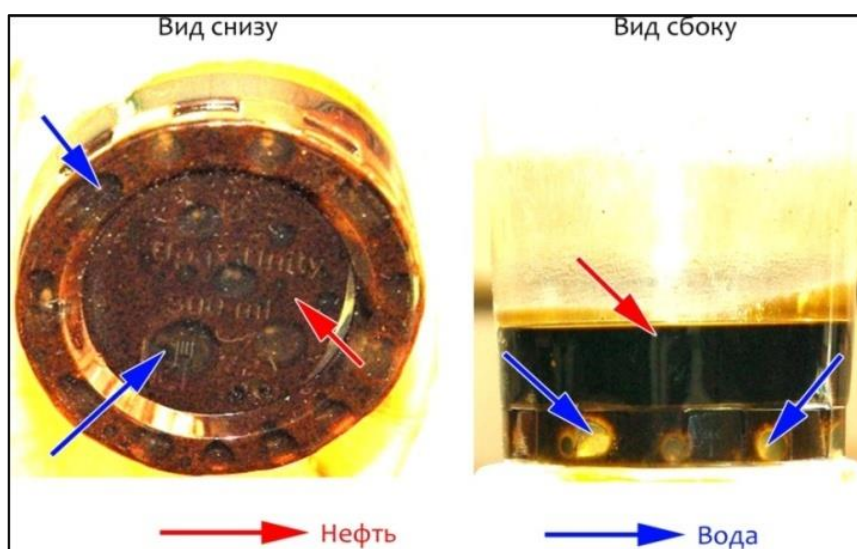


Рисунок 4.2 – Эмульсия нефти после разложения гидрата природного газа

Установлено, что разложение гидрата природного газа, образовавшегося в эмульсиях нефти любого состава, приводит к ее разделению на водную и нефтяную фазы (рисунок 4.2).

Установлено, что с увеличением содержания воды в эмульсиях нефти доля водной фазы, разделяемой от состава эмульсии в процессе образования/разложения гидрата природного газа, возрастает (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Объемная доля водной фазы f_w , разделенной после разложения гидрата природного газа, в эмульсиях нефти с различным содержанием воды

Содержание воды в эмульсии, ω , мас.%	f_w
20	0,65
40	0,87
60	0,97
80	0,97

Видно, что при увеличении содержания воды в эмульсии с 20 до 80 мас.% объемная доля водной фазы, разделенной в процессе гидратообразования, увеличивается в 1,5 раза.

Таким образом, устойчивость эмульсий нефти при образовании/разложении гидратов природного газа уменьшается в ряду $80\text{н}:20\text{в} > 60\text{н}:40\text{в} > 40\text{н}:60\text{в} \geq 20\text{н}:80\text{в}$.

Количественный анализ содержания гидратов природного газа в гидратосодержащей смеси осуществлен согласно ДСК-данным энтальпий плавления гидратов природного газа (таблица 4.2).

Видно, что степень связывания водной фазы эмульсий нефти выше в 10-40 раз, чем дистиллированной воды в непрерывной фазе. Установлено, что в эмульсиях нефти с уменьшением содержания воды степень ее связывания увеличивается.

Таблица 4.2 – Значения энтальпий плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ льда и гидрата природного газа, а также степеней превращения воды в гидрат γ , в системах эмульсий нефти и дистиллированной воде (по данным ДСК)

Образец	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г		γ , %
	льда	гидрата	
Эмульсии нефти			
80н:20в	$\Delta H = -23$ Дж/г	$\Delta H = -57$ Дж/г	57
60н:40в	$\Delta H = -59$ Дж/г	$\Delta H = -125$ Дж/г	62
40н:60в	$\Delta H = -123$ Дж/г	$\Delta H = -120$ Дж/г	40
20н:80в	$\Delta H = -194$ Дж/г	$\Delta H = -81$ Дж/г	20
Дистиллированная вода	$\Delta H = -329$ Дж/г	$\Delta H = -7,7$ Дж/г	1,5

Показано, что с уменьшением количества воды в эмульсии степень ее связывания в гидрат γ линейно увеличивается за счет роста удельной площади поверхности капель водной фазы $S_{\text{уд}}$ (рисунок 4.3).

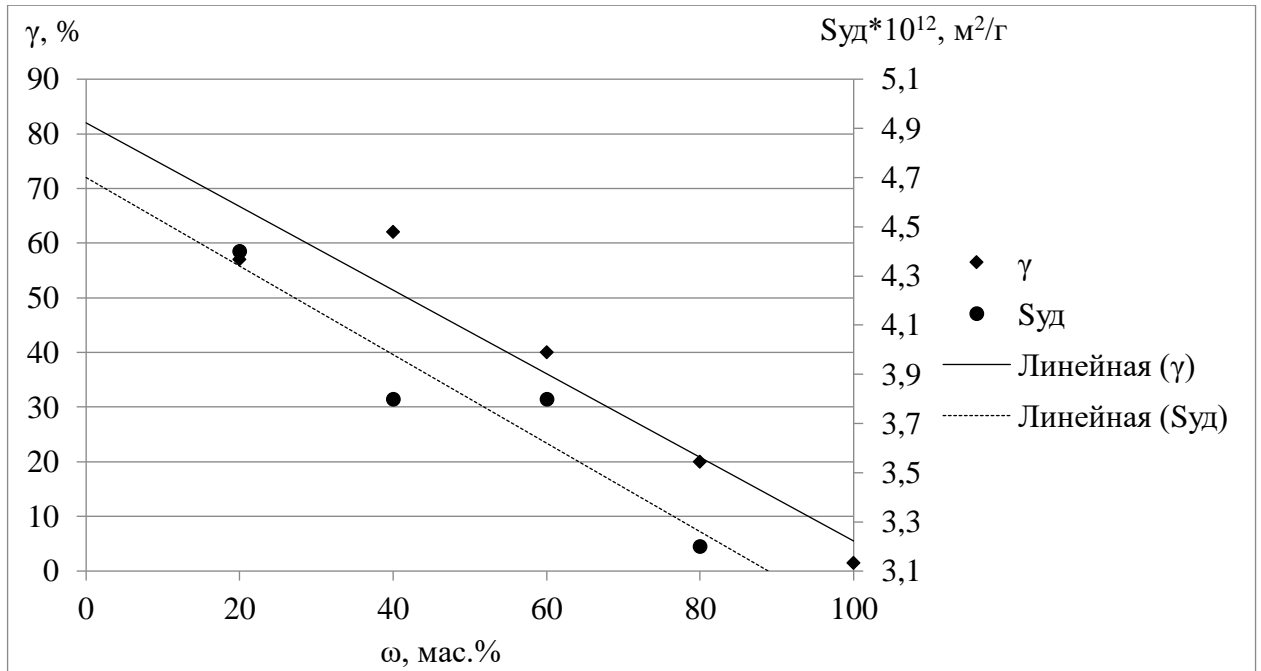


Рисунок 4.3 – Зависимость степени связывания воды в гидрат γ (по данным ДСК) и удельной площади капель воды $S_{уд}$ от содержания воды ω в эмульсии нефти

Видно (рисунок 4.3), что с ростом содержания воды от 60 до 80 мас.% в эмульсиях нефти площадь поверхности капель водной фазы $S_{уд}$ уменьшается, что приводит к падению степени связывания воды в гидрат природного газа.

Таким образом, показано, что снижение количества водной фазы в эмульсии нефти приводит к увеличению удельной площади капель воды $S_{уд}$, на которой происходит образование гидрата.

Известно, что на начальном этапе, гидрат метана формируется на поверхности капель воды в виде пленки толщиной не более 5 мкм [93]. Расчетами показано, что толщина пленки гидрата природного газа на поверхности капель воды в эмульсиях нефти составляет 2-4 мкм.

Таким образом, процесс образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти протекает исключительно на поверхности капли воды без захвата ее внутреннего объема.

4.2. Состав гидратов природного газа и термодинамические условия их образования в эмульсиях нефти

Анализ газовой фазы в составе газогидратов, синтезированных в ЯВД, показал, что гидраты содержат в своем составе метан, этан, пропан, изо-бутан и н-бутан (таблица 4.3) и, таким образом, представляют собой клатраты структуры КС-II.

Видно, что с ростом содержания воды в эмульсиях нефти, количество метана в синтезируемой гидратной фазе увеличивается. Вероятно, это происходит из-за возрастания концентрации тяжелых компонентов природного газа в нефтяной фазе с ростом ее количества в эмульсии.

Таблица 4.3 – Состав газовой фазы и степень насыщения c_i гидратообразующими компонентами гидратов природного газа, полученных из эмульсий нефти с различным содержанием воды (данные по составу эмульсии 80н:20в отсутствуют ввиду малых количеств гидрата, недостаточного для отбора газа)

Содержание воды, ω , мас.%	CH ₄		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈		<i>i</i> -C ₄ H ₁₀		<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	
	c , об.%	c_i	c , об.%	c_i	c , об.%	c_i	c , об. %	c_i	c , об. %	c_i
40	72,8	0,8	11,3	2,1	10,8	8,9	2,3	22,6	2,8	23,2
60	82,6	0,9	6,1	1,2	7,8	6,4	1,3	12,8	2,3	18,9
80	80,8	0,9	9,7	1,9	5,0	4,1	1,5	15,5	2,9	23,9
100 (дистиллированная вода)	83,5	0,9	5,7	1,1	9,7	8,0	0,5	5,1	0,5	4,3

Установлено, что степень насыщения метаном $c_i(\text{CH}_4)$ гидратов природного газа в эмульсиях нефти составляет 0,8-0,9, а степени насыщения этаном, пропаном, изо-бутаном и н-бутаном c_i (C₂H₆, C₃H₈, *i*-C₄H₁₀, *n*-C₄H₁₀) >1 как в гидратах природного газа, полученных в эмульсиях нефти, так и в синтезированных из дистиллированной воды (таблица 4.3). Кроме того, в гидратах природного газа, полученных в эмульсиях нефти, по сравнению с гидратами на основе

дистиллированной воды, степени насыщения этаном, изо-бутаном и н-бутаном в 2, 4 и 6 раз выше, соответственно.

Таким образом, гидраты природного газа, полученные в эмульсиях нефти, содержат в своем составе больше тяжелых гомологов, чем гидраты на основе того же газа и дистиллированной воды, и состоят из (средние значения): метана ($78,7 \pm 6,18$ об.%), этана ($9,68 \pm 3,47$ об.%), пропана ($8,13 \pm 3,38$ об.%), н-бутана ($2,53 \pm 0,49$ об.%) и изо-бутана ($1,64 \pm 0,59$ об.%).

На основании полученных данных вычислены значения степеней заполнения полостей (таблица 4.4) и составов гидратов природного газа (таблица 4.5).

Таблица 4.4 – Степени заполнения компонентами природного газа малых θ_1 и больших θ_2 полостей гидратов, полученных при синтезе из эмульсий нефти

Компонент	Равновесные при 285 К (согласно расчету по CSMHyd)		Экспериментальные (согласно данным при синтезе в ЯВД-ячейке)	
	θ_1	θ_2	θ_1	θ_2
CH ₄	0,83	0,17	0,62	0,53
C ₂ H ₆	0	0,16	0	0,20
C ₃ H ₈	0	0,58	0	0,18
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0	0,08	0	0,05
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0	0,01	0	0,04
Σ	0,83	1,00	0,62	1,00

Установлено, что малые полости гидрата природного газа равновесного состава заполняются метаном, заполнение больших полостей, стабилизирующих структуру растущего кристалла гидрата, происходит преимущественно за счет пропана.

Видно, что в экспериментальном образце гидрата природного газа, синтезированном в эмульсионной среде в ЯВД, большие полости заполняются

преимущественно метаном, а стабилизация структуры происходит за счет как молекул этана, так и пропана (таблица 4.4).

Состав гидрата природного газа, экспериментально полученного в ЯВД, насыщен метаном и этаном относительно его расчетного равновесного состава (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Состав гидратов природного газа, полученных из эмульсий нефти

Равновесный состав (согласно расчету по CSMHyd при 285 К)	$0,68\text{CH}_4 \cdot 0,06\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0,22\text{C}_3\text{H}_8 \cdot$ $0,03i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0,01n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$
Экспериментальный состав (согласно данным при синтезе в ЯВД-ячейке)	$0,79\text{CH}_4 \cdot 0,09\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0,08\text{C}_3\text{H}_8 \cdot$ $0,02i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0,02n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$

Возможно, образование в ЯВД гидрата природного газа неравновесного состава связано с особенностями процесса его синтеза - получением в макрообъемах эмульсии, в замкнутом реакторе с ограниченным объемом газа. Расчет по программе CSMHyd показал, что давление разложения гидратов природного газа равновесного состава, приведенного в таблице 4.5, равно 4,50 МПа при 285К, что совпадает с таковыми, найденными экспериментально методом ДСК (таблица 3.3).

Таким образом, установлено, что в эксперименте ДСК в эмульсиях нефти, в ее микрообъемах, происходит образование гидрата природного газа равновесного состава, а в ходе синтеза в ячейках высокого давления – формирование гидрата природного газа неравновесного состава (рисунок 4.4).

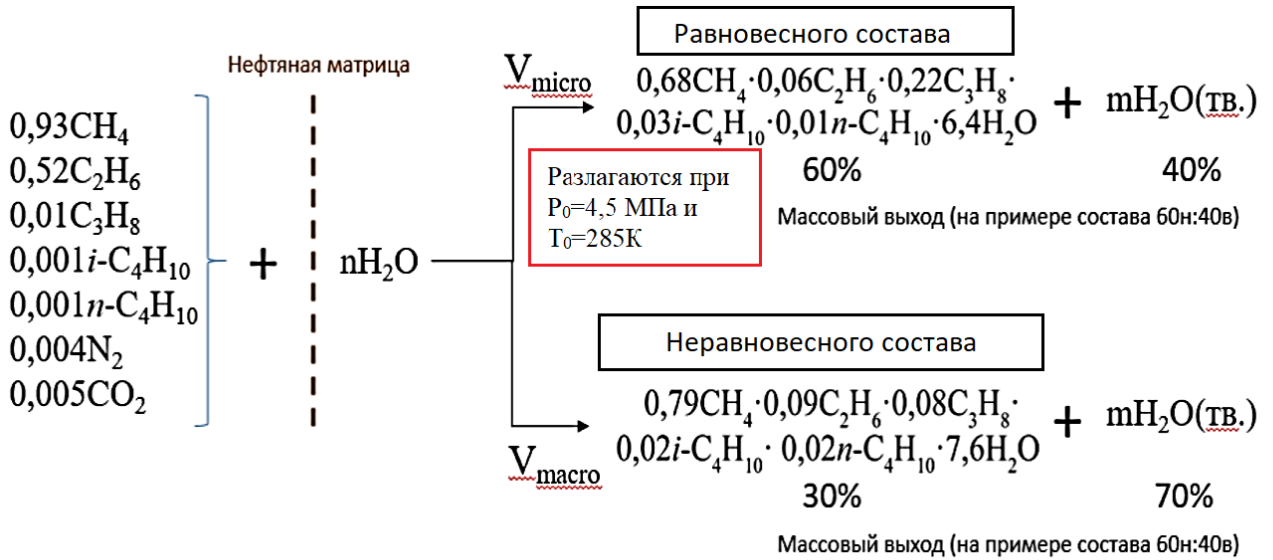


Рисунок 4.4 – Схема образования гидрата природного газа (Средневилюйское ГКМ) в микро- и макрообъемных количествах ВНЭ

На основании экспериментально определенных равновесных значений температур и давлений разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти (таблица 3.3) построена фазовая диаграмма системы «природный газ+эмульсия нефти» (рисунок 4.5).

Видно (рисунок 4.5), что экспериментальная равновесная кривая гидратов природного газа в эмульсиях нефти, полученная путем экстраполяции ДСК-данных (таблица 3.3), незначительно смещена в пределах ошибки относительно расчетной равновесной кривой для дистиллированной воды и газа.

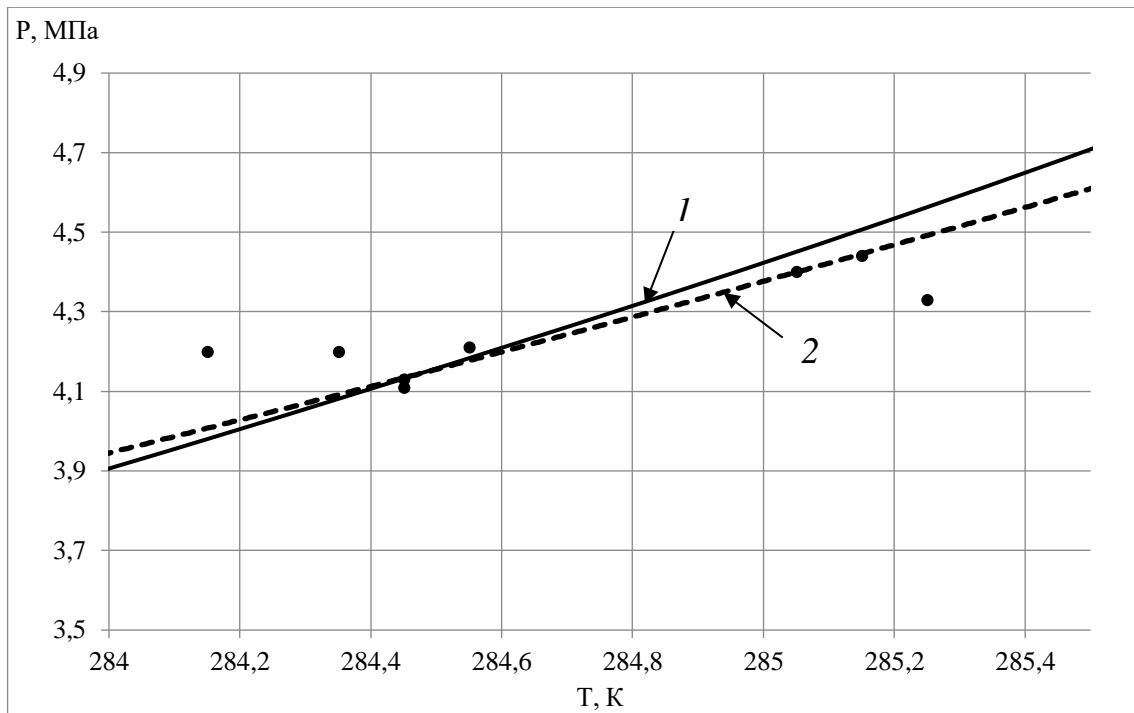


Рисунок 4.5 – P,T-условия существования гидратов природного газа: 1 – расчетная равновесная кривая для системы «дистиллированная вода + природный газ»; 2 – экспериментальная равновесная кривая для систем «эмульсия нефти + природный газ», полученная экстраполяцией ДСК-данных (точки)

Таким образом, показано, что P,T-условия существования гидратов природного газа в микрообъемах эмульсий нефти не зависят от наличия нефтяной фазы, которая как было отмечено в работе [142] не влияет на равновесные условия образования гидрата метана. По-видимому, такой характер поведения системы в ДСК-анализе обусловлен особенностями экспериментальных условий: малыми объемами образца и постоянным составом газа-гидратообразователя – при которых реализуются равновесные условия гидратообразования.

Вопросы, связанные с изучением состава гидратов природного газа в эмульсиях нефти и P,T-условий их существования, требуют дальнейших исследований.

Таким образом, получены новые данные, дополняющие блок исследований процессов гидратообразования в системах «нефть-вода-газ-гидратообразователь». Показано, что физико-химические особенности процесса образования гидратов

природного газа в среде водонефтяной эмульсии являются либо экстенсивными – зависящими от содержания водной фазы в эмульсии нефти, либо – интенсивными, не зависящими от доли воды (рисунок 4.6).

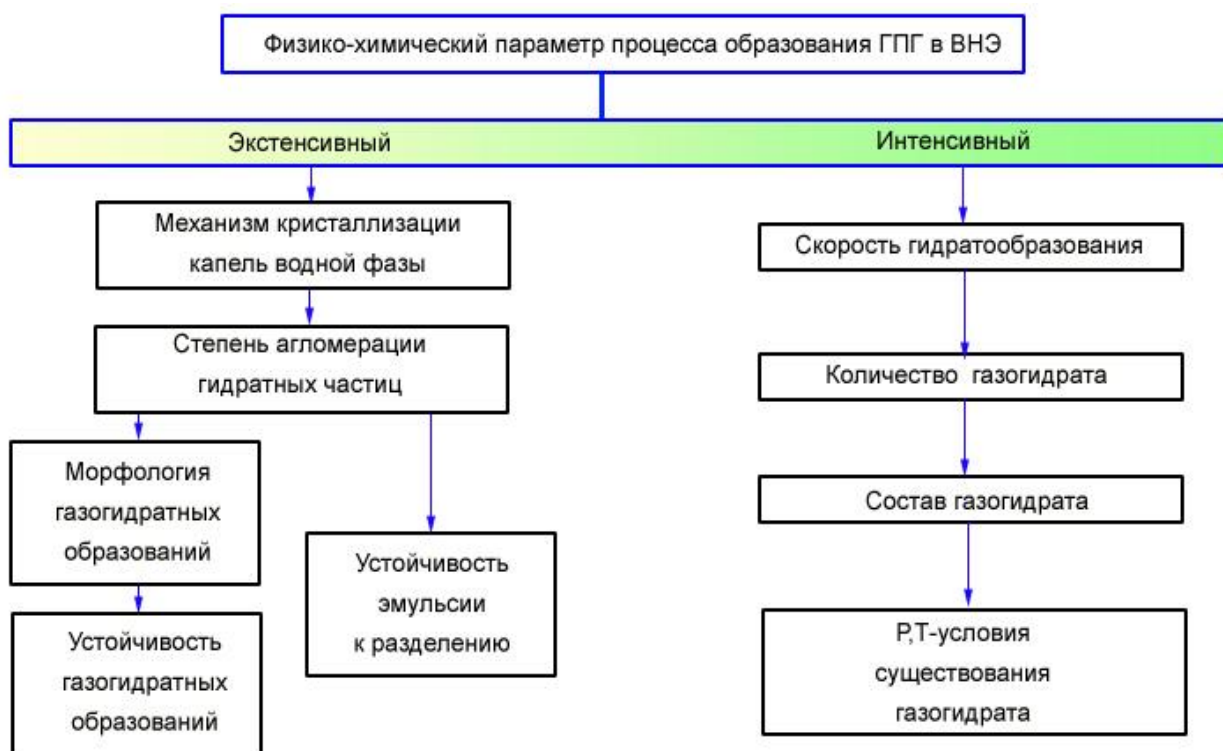


Рисунок 4.6 – Экстенсивные (зависящие от содержания водной фазы) и интенсивные (не зависящие от содержания водной фазы) параметры процесса образования гидратов природного газа (ГПГ) в водонефтяных эмульсиях (ВНЭ)

Эти параметры имеют иерархичность: механизм зарождения гидратных частиц определяет устойчивость как формируемых гидратных образований, так и устойчивость эмульсии к разделению, а скорость гидратообразования в конечном итоге определяет термодинамические условия существования образуемых в эмульсиях гидратов природного газа.

При увеличении содержания воды в эмульсии нефти:

- устойчивость формируемых гидратов природного газа увеличивается;
- усложняется механизм образования/разложения гидратов;
- происходит укрупнение размеров водных капель в цикле образования/разложения гидратов;

- возрастает степень разделения эмульсии на водную и нефтяную фазы.

В случае интенсивных параметров гидратообразования:

- скорость гидратообразования зависит от движущей силы – давления газа и температуры системы, и увеличивается с понижением температуры эмульсии нефти;

- количество растущего в эмульсии гидрата прямо пропорционально скорости гидратообразования;

- состав гидратов, формируемых в эмульсии нефти, диктуется составом газа-гидратообразователя;

- состав образующихся в эмульсии гидратов природного газа влияет на его термодинамические условия существования.

В прикладном значении полученные результаты могут быть использованы в качестве дополнения к научным основам для создания новых технологий, связанных с совместной транспортировкой нефти – сырца и растворенного в ней природного газа, а также с разработкой методов разделения и обезвоживания нефти.

Выводы по главе 4

- установлено, что с ростом нефтяной составляющей в ВНЭ происходит уменьшение размера капель воды и увеличение удельной поверхности контакта капель с нефтяной фазой, что приводит к росту степени связывания воды в гидрат;

- показано, что с увеличением содержания в эмульсии воды возрастает степень разделения эмульсии на водную и нефтяную фазы в цикле образования/разложения гидратов;

- установлена морфология гидратсодержащих образований в эмульсии нефти, которая изменяется от тонкодисперсной до слоистой, в зависимости от содержания в ней водной фазы;

- показано, что P,T-условия образования гидрата природного газа в микрообъемах эмульсионной среды совпадают с термодинамическими условиями образования гидратов из газа исходного состава и дистиллированной воды;

- установлено, что в ходе синтеза в ячейках высокого давления в эмульсиях нефти происходит формирование гидрата природного газа неравновесного состава, а в ячейках ЯВД растут гидраты термодинамически равновесного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

1. Установлено, что с ростом содержания воды в водонефтяной эмульсии с 20 до 80 мас.% период индукции образования гидрата из природного газа удлинняется в 3 раза;
2. Установлено, что гидраты природного газа в водонефтяной системе образуются тремя типами механизмов: микрореакторным, смешанным и эстафетным, изменение механизма нуклеации определяется количеством водной фазы в эмульсиях нефти;
3. Установлено, что скорость роста гидратов природного газа в среде эмульсий нефти, возрастает в 1,5 раза при охлаждении гидратообразующей системы с 266 до 262 К, не зависит от количества водной фазы в ее составе, и в 13-20 раз превосходит скорость процесса образования льда;
4. Показано, что в эмульсиях нефти образуются газогидраты в которых, с уменьшением содержания водной фазы от 80 до 20 мас.%, в 3 раза повышается степень связывания воды в клатратное соединение;
5. Установлено, что при содержании водной фазы в эмульсиях нефти 20-40 мас.% образуются гидраты природного газа с тонкодисперсной легко поддающейся разложению структурой, а при 60-80 мас.% - агломераты, характеризующиеся кинетической устойчивостью;
6. Установлено, что в эмульсиях нефти, вне зависимости от содержания воды, образуются гидраты природного газа кубической структуры II (КС-II), в составе которых, по сравнению с гидратами из дистиллированной воды, включено в 2 раза больше этана, в 4 раза – i-бутана и в 6 раз – n-бутана;
7. Показано, что P,T-условия существования гидратов природного газа в микрообъемах эмульсий нефти практически совпадают с равновесными условиями гидратообразования природного газа исходного состава и дистиллированной воды;
8. Установлено, что обратные эмульсии нефти с содержанием воды от 20 мас.% до 80 мас.% не претерпевают фазовой инверсии в процессе

образования/разложения в их среде гидратов природного газа, а происходит лишь коалесценция водных капель эмульсий с частичным отторжением непрерывной фазы воды из нефти.

Рекомендации

Полученные экспериментальные данные позволяют углубить уровень знаний о кинетике, механизмах формирования и роста гидратов природного газа в нефтяных эмульсионных системах и могут быть использованы при лабораторном моделировании процесса гидратообразования, и далее – для разработки научных основ технологий совместного транспорта нефти-сырца с природным газом, разделения и обезвоживания добываемого нефтяного сырья через образование/разложение гидратов природного газа в среде нефтяных эмульсий.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В дальнейшем необходимо определить влияние соотношения C1-C5 в природном газе, кинетики растворения его компонентов в нефти на термодинамические условия образования клатратных соединений.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamova, T. P. Visual studies of methane hydrate formation on the water – oil boundaries / T. P. Adamova, A. S. Stoporev, A. Y. Manakov // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V.18, No.11. – P.6713-6722.
2. Aman, Z. M. Influence of Model Oil with Surfactants and Amphiphilic Polymers on Cyclopentane Hydrate Adhesion Forces / Z. M. Aman, L. E. Dieker, G. Aspenes, A. K. Sum, E. D. Sloan, C. A. Koh // *Energy & Fuels*. – 2010. – V. 24, No. 10. – P. 5441–5445.
3. Aronson, M. P. Origins of freeze—thaw instability in concentrated water-in-oil emulsions / M. P. Aronson, K. Ananthapadmanabhan, M. F. Petko, D. J. Palatini // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1994. – Vol. 85. – No.2-3. – Pp. 199–210.
4. Avrami, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III / M. Avrami // *The Journal of Chemical Physics*. -1941. – V. 9, No.2. – P. 177–184.
5. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // M. Avrami // *The Journal of Chemical Physics*. - 1939. – V. 7, No.12. – P. 1103–1112.
6. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei / M. Avrami // *The Journal of Chemical Physics*. – 1940. – V. 8, No.2. – P. 212–224.
7. Barrer, R.M. Non-stoichiometric clathrate compounds of water / R.M. Barrer, W.I. Stuart // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1957. – V. 243. – P.172–189.
8. Becke, P. Influence of Liquid Hydrocarbons on Gas Hydrate Equilibrium / P. Becke, D. Kessel, I. Rahimian // *Proceedings of European Petroleum Conference*. Cannes, France, 16-18 November, 1992. – MS SPE Conference Paper 25032.
9. Becker, R. The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors / R. Becker, W. Doering // *Annalen der Physik*. – 1935. – V. 24. – P. 719.

10. Canselier, J.P. Ultrasound emulsification – an overview / J.P. Canselier, H. Delmas, A.M. Wilhelm, B. Abismail // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2002. – V. 23, No. 1-3. – P. 333-349.
11. Clause, D. A method for the characterization of emulsions, thermogravimetry: Application to water-in-crude oil emulsion / D. Clause, F. Gomez, C. Dalmazzone, C. Noik // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 287; No.2. – P. 694–703.
12. Clause, D. Morphology characterization of emulsion by differential scanning calorimetry / D. Clause, F. Gomez, I. Pezron, L. Komunjer, C. Dalmazzone // *Advances in colloid and interface science*. – 2005. – V. 117. – P.59-74.
13. Clause, D. Water transfer between water and NaCl droplets in emulsions / D. Clause, I. Pezron, A. Behaeghel. // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 1999. – V. 20, No.182. – P. 315-326.
14. Colombel, E. Discussion of agglomeration mechanisms between hydrate particles in water in oil emulsions / E. Colombel, P. Gateau, L. Barré, F. Gruy, T. Palermo // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2009. – Vol. 64; No.5. – P.629-636.
15. Dalmazzone C. Microcalorimetry, in *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology* / C. Dalmazzone, D. Clause / Ed. J. Sjöblom. - New York: Marcel Dekker, 2001- 327 p.
16. Dalmazzone, C. Application of DSC for Emulsified System Characterization / C.Dalmazzone, C.Noik, D. Clause // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2009. - Vol. 64; No. 5. – P.543-555.
17. Dalmazzone, D. Application of High Pressure DSC to the Kinetics of Formation of Methane Hydrate in Water-in-Oil Emulsion / D. Dalmazzone, N. Hamed, C. Dalmazzone, L. Rousseau // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006. – V. 85, No.2. – P. 361-368.
18. Dalmazzone, D. DSC and PVT measurements methane and trichlorofluoromethane hydrate dissociation equilibria / D. Dalmazzone, M. Kharrat, V. Lachet, B. Fouconnier, D. Clause // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – V. 70. – P. 493-505.

19. Dalmazzone, D. HP DSC investigation of the kinetics of gas hydrate formation: application to drilling fluids / D. Dalmazzone, N. Hamed // Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates: vol.2. Industrial applications: current and future technology. – Trondheim, Norway, 13-16 June 2005. – P. 1107-1115.
20. Davies, J.T. Drop sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates / J.T. Davies // Chemical Engineering Science. – 1985. – V.50, No.5. – P. 839-842.
21. Davies, S. R. Studies of hydrate nucleation with high pressure differential scanning calorimetry/ S. R. Davies, K.C. Hester, J.W. Lachance, C.A. Koh, E. D. Sloan // Chemical Engineering Science. - 2009. – V. 64, No.2. – P. 370–375.
22. Delgado-Linares, J.G. Model Water-in-Oil Emulsions for Gas Hydrate Studies in Oil Continuous Systems / J.G. Delgado-Linares, A.A. Majid, E.D. Sloan, C.A. Koh, A.K. Sum // Energy & Fuels. – 2013. – V. 27, No.8. - P. 4564-4573.
23. Dong, S. The Effect of the Hydrate Antiagglomerant on Hydrate Crystallization at the Oil–Water Interface / S. Dong, C. Liu, W. Han, M. Li, J. Zhang, G. Chen // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5; No.7. – P.3315–3321.
24. Englezos, P. Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates / P. Englezos, N.E. Kalogerakis, P.D. Dholabhai, P.R. Bishnoi // Chemical Engineering Science. – 1987. – V. 42, Issue 11. - P. 2647-2658.
25. Farjas, J. Modification of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution / J. Farjas, P. Roura // Acta Materialia. – 2006. – V. 54, No.20. – P. 5573–5579.
26. Fatemi, N. Some comments on the use of Avrami-Erofeev expressions and solid state decomposition rate constants / N. Fatemi, R. Whitehead, D. Price, D. Dollimore // Thermochemica Acta. – 1986. – V. 104. – P. 93–100.
27. Fingas, M.F. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions / M.F. Fingas, B.Fieldhouse // Marine Pollution Bulletin. – 2003. – V. 47, Issues 9-12. – P. 369-396.
28. Fingas, M.F. Studies on Crude Oil and Petroleum Product Emulsions: Water Resolution and Rheology / M.F. Fingas, B.Fieldhouse // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – V. 333. – P. 67-81.

29. Fingas, M.F. Water-in-Oil Emulsions: Formation and Prediction / M.F. Fingas // Journal of Petroleum Science Research. – 2014. –V. 3, Issue 1. – P. 38-49.
30. Fouconnier, B. Study of trichlorofluoromethane hydrate formation in W/O emulsions: dissociation energy and equilibrium with salt+water solutions / B. Fouconnier, Y.Manissol, D. Dalmazzone and D. Clause // Entropie. – 2002. – V. 38, No. 239-240. – P. 72-77.
31. Greaves, D. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions / D. Greaves, J. Boxall, J. Mulligan, E.D. Sloan, C.A. Koh //Chemical Engineering Science. – 2008. – V. 63, Issue 18. – P. 4570-4579.
32. Guo D., Ou W., Ning F., Fang B., Liu Z., Fang X., He Z. The effects of hydrate formation and dissociation on the water-oil interface: Insight into the stability of an emulsion / Guo D., Ou W., Ning F., Fang B., Liu Z., Fang X., He Z // Fuel. – 2020. – Vol. 266. – Article 116980.
33. Gupta, A. Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry / A. Gupta, J. Lachance, E.D. Sloan, C.A. Koh // Chemical Engineering Science. – 2008. – V. 63. – P. 5848 – 5853.
34. Handa, Y. P. Calorimetric determination of the composition, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton / Y. P. Handa // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1986. - V. 18. – P. 891-902.
35. Handa, Y. P. Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by heat flow calorimeter / Y. P. Handa // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1986. V. 18. – P. 915-921.
36. Harnisch, K. Determination of the Avrami exponent of partially crystallized polymers by DSC- (DTA-) analyses / K. Harnisch, H. Muschik // Colloid & Polymer Science. – 1983. – V. 261. – P. 908-913.
37. Hayama, H. Surfactant Effects on Crystal Growth Dynamics and Crystal Morphology of Methane Hydrate Formed at Gas/Liquid Interface / H. Hayama, M.

- Mitarai, H. Mori, J. Verrett, P. Servio, R. Ohmura // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – V. 16, No. 10. – P. 6084–6088.
38. Herri, J.-M. Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing / Jean-Michel Herri, Jean-Stéphane Pic, Frédéric Gruy, Michel Cournil // *AIChE Journal*. – 1993. – V. 45, No.3. – P. 590-602.
39. Johnsen, E.E. Viscosity of ‘live’ water-in-crude-oil emulsions: experimental work and validation of correlations / E.E. Johnsen, H.P. Rønningsen // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2003. – Vol. 38, Issues 1-2. – P. 23 – 36.
40. Kang, S. P. Enthalpies of dissociation of clathrate hydrates of carbon dioxide, nitrogen, (carbon dioxide+nitrogen), and (carbon dioxide+nitrogen+tetrahydrofuran) / S. P. Kang, H. Lee, B. J. Ryu// *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2001. – V. 33. – P. 513-521.
41. Karanjkar, P. U. Calorimetric investigation of cyclopentane hydrate formation in an emulsion / P.U. Karanjkar, J.W. Lee, J.F. Morris // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – V.68, Issue 1. – P. 481-491.
42. Karanjkar, P.U. Morphological and calorimetric investigation of hydrate-forming water-in-oil emulsions [Electronic resource] / P.U. Karanjkar, J.W. Lee, J.F. Morris // *Proceedings of 7th international conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*. Edinburg, Scotland, UK, July 17-21, 2011. - ICGH/papers/icgh2011Final00500.pdf – 1 электрон. опт.диск (CD-ROM). – 5p.
43. Kashchiev, D. Nucleation/ D. Kashchiev // *Science and Technology of Crystal Growth* / Ed. by J.P. van der Eerden, O.S.L. Bruinsma. – Dordrecht: Springer, 1995. – 53-66 p.
44. Kitajima, T. Study on Prompt Methane Hydrate Formation Derived by Addition of Ionic Liquid / Takashi Kitajima, Naoto Ohtsubo, Shunsuke Hashimoto, Takashi Makino, Daisuke Kodama, Kazunari Ohgaki // *American Chemical Science Journal*. – 2012. – V. 2, No.3. – P. 100-110.
45. Koh, C.A. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition / C. A. Koh, R. E. Westacott, W. Zang, K. Hirachand, J. L. Creek, A. K. Soper // *Fluid Phase Equilibria*. – 2002. – V. 194-197. – P.143-151.

46. Koryakina, V. Kinetics features of natural gas hydrates crystallisation and dissociation in water/crude oil and water/asphaltene-resin-paraffin deposit emulsions / Vladilina Koryakina, Izabella Ivanova, Matvey Semenov // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 2020. – Vol.23, No.2. – P. 169-185.
47. Koryakina, V.V. Distribution of water droplets in oil emulsions before and after hydrate formation / V.V.Koryakina, N.S.Gorokhova // Moscow University Chemistry Bulletin, 2020. – Vol. 75, No.2 – P. 130-134.
48. Koryakina, V.V. Oil emulsions as medium of natural gas hydrate formation / V.V.Koryakina, I.K.Ivanova, M.E.Semenov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2018. - Vol. 193. - 012035.
49. Koryakina, V.V. Specific features of the growth, composition, and content of natural gas hydrates synthesized in inverted oil emulsions / V.V.Koryakina, I.K. Ivanova, M.E.Semenov, I.I.Rozhin, A.F.Fedorova, E.Yu.Shits // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. - Vol. 90, Issue 8. - P. 1258-1264.
50. Lachance, J.W. Effect of hydrate formation/dissociation on emulsion stability using DSC and visual techniques / J.W. Lachance, E.D. Sloan, C.A. Koh // Chemical Engineering Science. – 2008. – V.63, Issue 15. – P. 3942-3947.
51. Lachet, V. Industrial Perspective on Natural Gas Hydrates / V. Lachet, E. Béhar // Oil & Gas Science and Technology. – 2000. – Rev. IFP, V. 55, No. 6. – P. 611-616.
52. Lin, C. Effect of Oil Phase Transition on Freeze/Thaw-Induced Demulsification of Water-in-Oil Emulsions / C. Lin, G. He, C. Dong, H. Liu, G. Xiao, Y. Liu // Langmuir. – 2008. – V. 24, No.10. – P. 5291–5298.
53. Lin, C. Freeze/thaw induced demulsification of water-in-oil emulsions with loosely packed droplets / C. Lin, G. He, X. Li, L. Peng, C. Dong, S. Gu, G. Xiao // Separation and Purification Technology. – 2007. – V. 56, No.2. – P. 175–183.
54. Liu, F. Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes / F. Liu, F. Sommer, C. Bos, E. J. Mittemeijer // International Materials Reviews. – 2007. – V. 52, No.4. – P. 193–212.

55. Martin, D. Application of Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami equations to non-isothermal conditions / D. Martin // *Computational Materials Science*. – 2010. – V. 47, No.3. – P. 796–800.
56. Martín-Martínez, F.J. Molecular asphaltene models based on Clar sextet theory / F.J. Martín-Martínez, E.H. Finib, M.J. Buehler // *RSC Advances*. – 2015. – V.5. – P. 753-759.
57. McLean, J. Structure and Dynamics of Asphaltenes / J. McLean, P. Spiecker, A. Sullivan, P. Killpatrick. - New York: Palium Press, 1998.
58. McLean, J.D. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions / J.D. McLean, P.K. Kilpatrick // *Journal of Colloid Interface Science*. – 1997. - V. 196, No. 1. – P. 23-34.
59. Meindinyo R-E.T. Gas Hydrate Growth Kinetics: A Parametric Study / R-E.T. Meindinyo, T.M. Svartaas // *Energies*. – 2016. – V. 9, Issue 12. – P. 1021-1050.
60. Melchuna, A. Topological modeling of methane hydrate crystallization from low to high water cut emulsion systems / A. Melchuna, A. Cameirao, J.-M. Herri, P. Glenat // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – V. 413, Special Issue: Gas Hydrates and Semiclathrate Hydrates. – P. 158-169.
61. Moudrakovski, I.L. Nucleation and Growth of Hydrates on Ice Surfaces: New Insights from ^{129}Xe NMR Experiments with Hyperpolarized Xenon / I. L. Moudrakovski, A. A. Sanchez, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, No.49. – P. 12338–12347.
62. Mu, L. Experimental and modeling investigation of kinetics of methane gas hydrate formation in water-in-oil emulsion / Liang Mu, Shi Li, Qing-Lan Ma, Ke Zhang, Lan-Ying Yang // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – V. 362, Special Issue on PPEPPD 2013. – P. 28-34.
63. Nagata, I. Prediction of Dissociation pressures of mixed gas hydrates from data for hydrates of pure gases with water / I. Nagata, R. Kobayashi // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. - 1966. – V. 5. – P. 466-469.
64. Natural Gas Hydrates in Flow Assurance / Ed. by E.D. Sloan, C.A. Koh, A. Sum. - 1st ed. - Gulf Professional Publishing, 2010. – 224 p.

65. Ng, H.J. The prediction of hydrate formation in condensed systems / H.J. Ng, D.B. Robinson // *AIChE Journal*. – 1977. - V. 23. - P. 477-482.
66. Ning, F. Gas-hydrate formation, agglomeration and inhibition in oil-based drilling fluids for deep-water drilling / F. Ning, L. Zhang, Y. Tu, G. Jiang, M. Shi // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2010. – V. 19, No.3. – P. 234–240.
67. Ohno, H. Air bubble to clathrate hydrate transformation in polar ice sheets: A reconsideration based on the new data from Dome Fuji ice core / H. Ohno, V.Y. Lipenkov, T. Hondoh//*Geophysical Research Letters*. – 2004. – V. 31, Issue 21. – L21401.
68. Østergaard, K. K. Hydrate Equilibrium Data of Multicomponent Systems in the Presence of Structure-II and Structure-H Heavy Hydrate Formers / K. K. Østergaard, B.Tohidi, R. W. Burgass, A. Danesh, A. C. Todd // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2001. – V.46, No.3. – P. 703–708.
69. Ostwald, W. *Grundriss Der Kolloidchemie* / W. Ostwald. – Dresden: Steinkopff, 1910. – 525 p.
70. Palermo, T. Study of the agglomeration between hydrate particles in oil using differential scanning calorimetry (DSC) / T. Palermo, D. Arla, M. Borregales, C. Dalmazzone, L. Rousseau // *Proceedings of 5th International conference on gas hydrates: vol. 1. Kinetics and transport Phenomena*. – Trondheim, Norway, 13-16 June 2005. – P. 332-339.
71. Palodkar, A.V. Modeling Growth Kinetics of Gas Hydrate in Porous Media: Experimental Validation / A.V. Palodkar, S. Mandal, A.K. Jana // *Energy&Fuels*. – 2016. – V. 30, No.9. – P. 7656-7665.
72. Parrish, W.R. Dissociation pressures of gas mixtures / W.R. Parrish, J.M. Prausnitz // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. - 1972. - V. 11. - P. 26-35.
73. Petrenko, V.F. *Physics of Ice* / V.F. Petrenko, R.W. Whitworth. – Oxford: Oxford University Press, 1999. – 373 p.

74. Rajaković, V. Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation / V. Rajaković, D. Skala // Separation and Purification Technology. – 2006. – V. 49, No.2. – P. 192–196.
75. Rajnauth, J. Hydrate Formation: Considering the Effects of Pressure, Temperature, Composition and Water / J. Rajnauth, M. Barrufet, G. Falcone //Energy Science and Technology. – 2012. - V. 4, No. 1. - P. 60-67.
76. Ripmeester, J. A. Hydrate Research – From Correlations to a Knowledge-based Discipline / J. A. Ripmeester // Annals of the New York Academy of Sciences. – 2000. - V. 912. - P. 1-16.
77. Sahoo, R.K. Effect of Silver Nanoparticles on the Morphology, Crystallization, and Melting Behavior of Polypropylene: A Study on Non-Isothermal Crystallization Kinetics / R.K. Sahoo, S. Mohanty, S.K. Nayak //Polymer Science, Series A. – 2016. – V. 58, No. 3. – P. 443–453.
78. Salamantin, A.N. Kinetics of air-hydrate nucleation in polar ice sheets/A.N. Salamantin, V.Y. Lipenkov, T. Ikeda-Fukazawa, T. Hondoh // Journal of Crystal Growth. – 2001. – V. 223, Issues 1–2. – P. 285-305.
79. Semenov, M. E. DSC and thermal imaging studies of methane hydrate formation and dissociation in water emulsions in crude oils / M. E. Semenov, A. Yu. Manakov, E. Yu. Shitz, A. S. Stoporev, L. K. Altunina, L. A. Strelets, S. Ya. Misyura, V. E. Nakoryakov //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. – V. 119, Issue 1. – P. 757-767.
80. Semenov, M. E. Natural Gas Hydrate Decomposition in the Presence of Methanol / M. E. Semenov, L. P. Kalacheva, E. Yu. Shits, I. I. Rozhin //Chemistry for Sustainable Development. – 2010. -V. 18. – P. 147-151.
81. Sheu, E.Y. Asphaltenes: Fundamentals and Applications / E.Y. Sheu, O.C. Mullins. - New York: Plenum Press, 1995. – 236 p.
82. Sinha, I. Avrami exponent under transient and heterogeneous nucleation transformation conditions / I. Sinha, R.K. Mandal // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – V. 357, No.3. – P. 919–925.

83. Sjoblom, J. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance / J. Sjoblom, N. Aske, I.H. Auflem, Ø. Brandal, T.E. Havre, Ø. Sæther, A. Westvik, E.E. Johnsen, H. Kallevik // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 100-102. – P. 399-473.
84. Skovborg, P. A mass transport limited model for the growth of methane and hydrates / P. Skovborg, P. Rasmussen // *Chemical Engineering Science*. – 1994. – V. 49, No. 3. – P. 1131-1143.
85. Sloan, E.D. Clathrate hydrates of natural gases / E.D. Sloan. - 2nd ed. – N.-Y.: Marcel Dekker, 1998. – 707 p.
86. Sloan, E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd Ed. / E.D. Sloan. - NY: CRC Press, 1998. – 705 p.
87. Sloan, E.D. Hydrate engineering / E.D. Sloan, J.B. Bloys. – Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers. – 2000. – 89 p.
88. Sloan, E.D. Introductory overview: Hydrate knowledge development / E.D. Sloan // *American Mineralogist*. – 2004. – V. 89. – P. 1155-1161.
89. Starink, M. Determination of the transformation exponents from experiments at constant heating rate / M. Starink, A.-M. Zahra // *Thermochimica Acta*. – 1997. – V. 298, No.1-2. – P. 179–189.
90. Stoporev, A.S. Co-deposition of gas hydrate and oil wax from water-in-crude oil emulsion saturated with CO₂ / A. S. Stoporev, A. G. Ogienko, L. K. Altunina, A. Y. Manakov // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2018. – No. 193 - № 012042.
91. Takeya, S. Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation / Satoshi Takeya, Tsutomu Uchida, Jiro Nagao, Ryo Ohmura, Wataru Shimada, Yasushi Kamata, Takao Ebinuma, Hideo Narita. // *Chemical Engineering Science*. – 2005. – V.60, Issue 5. – P. 1383-1387.
92. Talatori, S. Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts / S. Talatori, T. Barth // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2012. – V. 80, Issue 1. – P. 32-40.

93. Taylor, C. J. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface / C. J. Taylor, K. T. Miller, C. A. Koh, E. D. Sloan // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – V. 62, Issue 23. – P. 6524-6533.
94. *The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates* / Ed. by Nolas G.S. // *Springer Series in Material Science*. - 2014. – V.199. - 332 p.
95. Toro-Vazquez, J.F. The Avrami Index and the Fractal Dimension in Vegetable Oil Crystallization / J.F. Toro-Vazquez, E. Dibildox-Alvarado, M. Charo-Alonso, V. Herrera-Coronado, C.A. Gomez-Aldapa // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 2002. – V. 79, No. 9. – P. 855-866.
96. Torrens-Serra, J. Non-Isothermal Kinetic Analysis of the Crystallization of Metallic Glasses Using the Master Curve Method / J. Torrens-Serra, S. Venkataraman, M. Stoica, U. Kuehn, S. Roth, J. Eckert // *Materials*. – 2011. – V. 4. – P. 2231-2243.
97. Truong, L. Freezing of oil-water and oil-saline emulsions / L. Truong, C. R. Phillips // *Environmental Science & Technology*. – 1976. – V. 10, No.5. – P. 482–485.
98. Turner D.J. Direct conversion of water droplets to methane hydrate in crude oil / D.J. Turner, K.T. Miller, E.D. Sloan // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – V. 64, Issue 23. – P. 5066-5072.
99. Turner, D.J. Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions / D.J. Turner, K.T. Miller, E.D. Sloan // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – V. 64, Issue 18. – P. 3996-4004.
100. Van der Waals, J. H. Thermodynamic properties of gas hydrates / J. H. Van der Waals, J. C. Platteew // *Molecular Physics*. – 1958. - V. 1, Issue 1. - P. 91-97.
101. Volmer, M. Keimbildung in übersättigten gebilden / M. Volmer, A. Weber // *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie – International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*. – 1926. – V. 119. - P. 277.
102. Von Stackelberg, M. Feste Gashydrate / M. Von Stackelberg/ *Naturwissenschaften*. – 1949. - V. 36. – P. 327–333.
103. Vyazovkin, S. A time to search: finding the meaning of variable activation energy / S. Vyazovkin // *Physical Chemistry. Chemical Physics*. – 2016. – V. 18, No. 28. - P. 18643–18656.

104. Vysniauskas, A. A kinetic study of methane hydrate formation / A. Vysniauskas, P. Bishnoi // *Chemical Engineering Science*. – 1983. – V. 38, No.7. – P. 1061–1072.
105. Wong, S.F. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions / S.F. Wong, J.S. Lim, S.S. Dol // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2015. – V. 135. – P. 498-504.
106. Zheng, H. Induction Time of Hydrate Formation in Water-in-Oil Emulsions / H. Zheng, Q. Huang, W. Wang, Z. Long, P.G. Kusalik // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2017. - V.56, No.29. - P. 8330–8339.
107. Ахметов, В. Физическое моделирование фильтрации водонефтяных эмульсий в пористой среде / В. Ахметов, Т. Михальчук, В. Решетников, А. Хакимов, М. Хлебникова, А. Телин // *Вестник инжинирингового центра ЮКОС*. – 2002. - №4. – С.26-31.
108. Беньковский, В.Г. К вопросу о механизме образования нефтяных эмульсий / В.Г. Беньковский, Н.Д. Заворохин // *Коллоидный журнал*. – 1952. Т.14, №1. – С. 15-19.
109. Брагинский, Л.Н. О дроблении капель при механическом перемешивании в отсутствие коалесценции / Л.Н. Брагинский, М.А. Белевицкая // *Теоретические основы химической технологии*. – 1990. – Т.24, №4. – С. 509-516.
110. Бурдынь, Т.А. Химия нефти, газа и пластовых вод: учебник. / Т.А. Бурдынь, Ю.Б. Закс. - Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: «Недра», 1978. - 277 с.
111. Бык, С.Ш. Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. - М.: Химия, 1980. — 296 с.
112. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения / А. Вест. - В 2-х ч. Ч.2: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 336 с.
113. Гаврилова, Н.Н. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.
114. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. ГОСТ 23781-87. - М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. - 22 с.

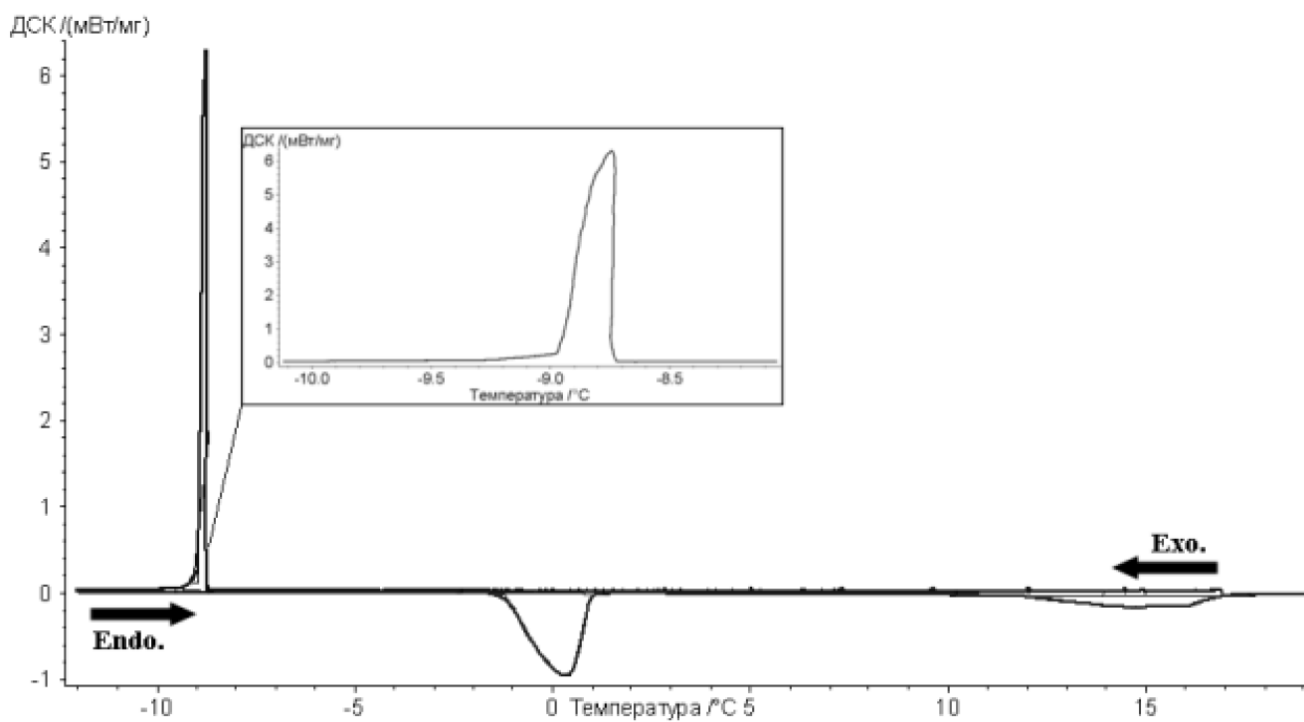
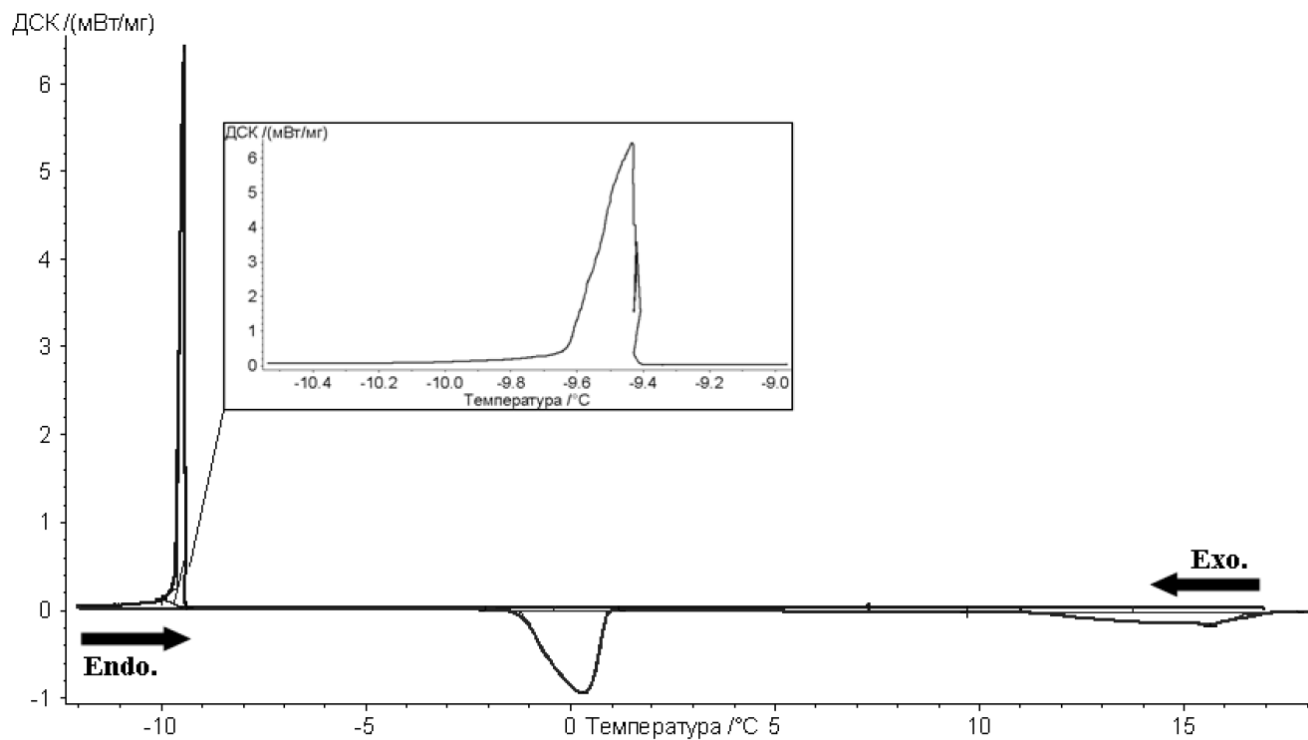
115. Глущенко, В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности / В.Н. Глущенко. - М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 725 с.
116. Гончаров, И.В. Кислые и основные компоненты в нефтях Западной Сибири / И.В. Гончаров // Нефтехимия. – 1983. – Т. 23, №1. – С. 121-130.
117. Гройсман, А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов / А.Г. Гройсман. – Новосибирск: Наука, 1985. – 95 с.
118. Гумеров, Н.А., О фазовых диаграммах состояния двухкомпонентных систем в области гидратообразования / Н.А. Гумеров, К.М. Федоров // Инженерно-физический журнал. – 1989. – Т.57, №2. – С. 331-332.
119. Данько, М.Ю. Кинетика роста газогидратов в объемной и дисперсной фазах воды: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14: защищена 24.05.12. / Михаил Юрьевич Данько. – Тюмень, 2012. – 141 с.
120. Запорожец, Е.П. Теоретические аспекты кинетики газовых гидратов / Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак //Записки горного института. – 2014. - Т.210. - С. 11-20.
121. Запорожец, Е.П. Теоретические модели образования газовых гидратов [электронный ресурс] / Е.П. Запорожец, Н.А. Шостак //Научные труды КубГТУ. – 2014. - №4. – Режим доступа: <https://ntk.kubstu.ru/file/95>
122. Исаченко, В.П. Струйное охлаждение / В.П. Исаченко, В.И. Кушнырев. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 216 с.
123. Истомин, В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
124. Клейтон, В. Эмульсии. Их теория и технические применения / В. Клейтон. - Пер.с англ. – М.: ИЛ, 1950. – 679 с.
125. Koryakina, V.V., Shitz, E.Yu. Usage of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami Model for the Study of the Kinetics of the Formation of Natural Gas Hydrate in Inverse Oil Emulsions // Kondensirovannye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases. - 2020. – Vol.22; No. 3. – P. 327-335.

126. Корякина, В.В. Синтез гидратов природного газа в обратных эмульсиях нефти / В.В.Корякина, И.К.Иванова, Е.Ю.Шиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25, №6. – С. 633-638.
127. Корякина, В.В. Состав гидратов природного газа и условия их образования в эмульсиях нефти / В.В.Корякина, И.К.Иванова, М.Е.Семенов, Е.Ю.Шиц // Успехи современного естествознания. – 2019. - №3. С.13-18.
128. Кэрролл, Дж. Гидраты природного газа: пер.с англ. / Дж. Кэрролл; под ред. А.Н. Золотоус, М.Я. Бучинского. – М.: ЗАО «Премиум Инжиниринг», 2007. – 316 с.
129. Лоскутова, Ю.В. Изучение вязкостно-температурного поведения водонефтяных эмульсий в точке инверсии фаз / Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина, Г.И. Волкова, Р.В. Ануфриев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. - №10. – С. 221-225.
130. Макогон, Ю.Ф. Вискерные кристаллы газогидратов / Ю.Ф. Макогон, Дж.С. Хольсти // Российский химический журнал. – 2003. – Т47, №3. – С. 43-48.
131. Макогон, Ю.Ф. Гидраты природных газов / Ю.Ф. Макогон. - М.: Недра, 1974. - 208 с.
132. Макогон, Ю.Ф. Кинетика и морфология вторичных кристаллов газовых гидратов / Ю.Ф. Макогон, С. Холдич, Т.Ю. Макогон // Газовая промышленность. - 2006. - Газовые гидраты (спецвыпуск). – С. 51-54.
133. Манаков, А.Ю. Газовые гидраты при высоких давлениях / А.Ю. Манаков, Ю.А. Дядин //Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Т.XLVII, №3. – С. 28-42.
134. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии: Пер. с англ. / Под ред. К.Л. Миттела. – М.: Мир, 1980. – 598 с.
135. Нестеров, А.Н. Кинетика и механизм гидратообразования в присутствии поверхностно-активных веществ: дис. ...докт. хим. наук: 02.00.04: защищена 16.06.06 : утв. 10.11.06 / Анатолий Николаевич Нестеров. - Тюмень, 2006. – 279 с.

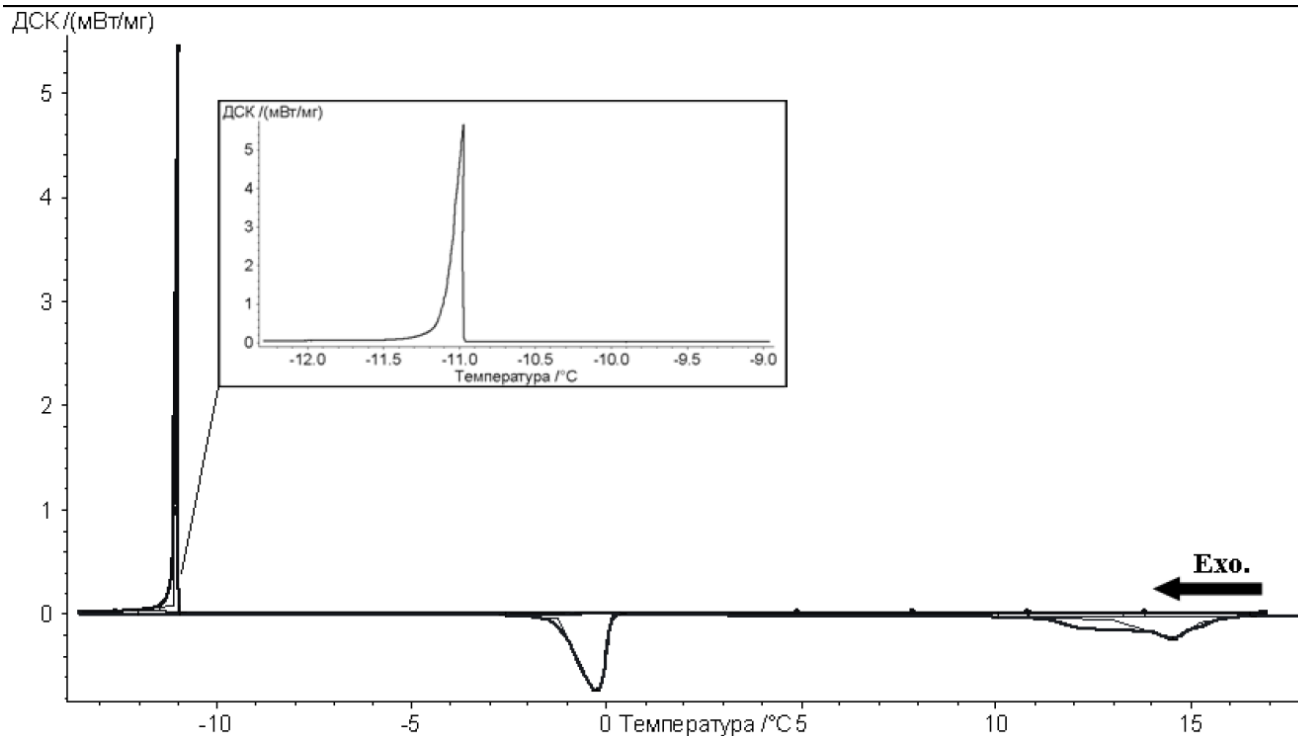
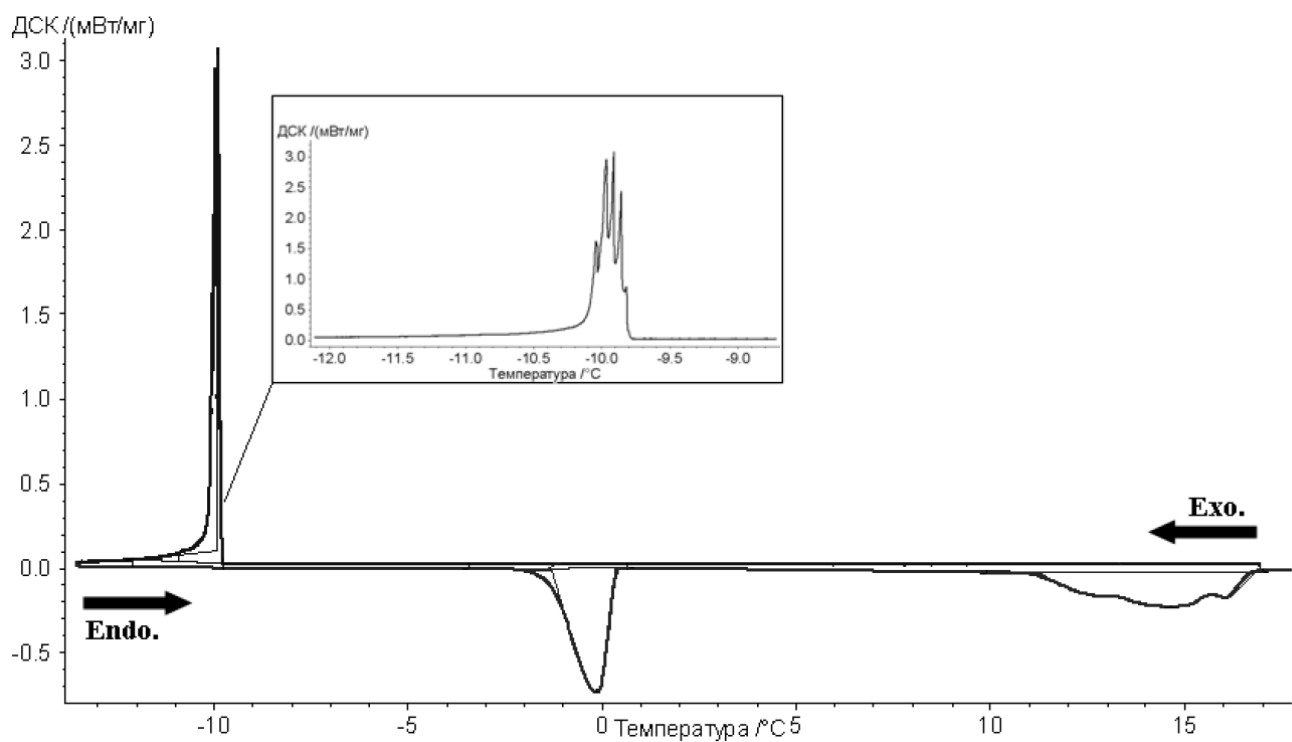
136. Орлов, Г.А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче / Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н. Глущенко. – М.: Недра, 1991. – 225 с.
137. Позднышев, Г.Н. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий / Г.Н. Позднышев. – М.: Недра, 1982. – 221 с.
138. Рожовский, А.Ю. Кинетика топохимических реакций / А.Ю. Рожовский. - М.: Химия, 1974. – 224 с.
139. Семенов, М.Е. Изучение морфологии синтетических гидратов природного газа, полученных из льда в установках закрытого типа / М.Е. Семенов, Е.Ю. Шиц // Электронный журнал «Nauka-Rastudent.ru». – 2016. - №10. В режиме доступа <https://nauka-rastudent.ru/34/3687/>
140. Семенов, М.Е. Исследование особенностей искусственного получения гидратов метана и этана в условиях свободной конвекции / М.Е. Семенов, Е.Ю. Шиц, А.Ф. Сафронов//Газохимия. – 2011. –№ 1. – С.18.
141. Сизова, Т.М. Статистика: учебное пособие / Т.М. Сизова. - Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2013. - 176 с.
142. Стопорев, А.С. Зависимость скоростей образования и Р-Т-областей устойчивости нефтяных суспензий гидрата метана от состава нефтей / А.С. Стопорев, А.Ю. Манаков, Л.К. Алтунина, А.В. Богословский, Л.А. Стрелец, Е.Я. Аладко //Нефтехимия.- 2014. - Т.54, №3. - С. 169-175.
143. Технологические расчеты установок переработки нефти: учеб. пособие для ВУЗов / Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А. и др. - М.: Химия, 1987. - 352 с.
144. Усманова, Ф.М. Механизм воздействия щелочи на нефть в процессе щелочного заводнения / Ф.М. Усманова // РНТС. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1983. - №8. – С. 4-6.
145. Чалая, О.Н. Состав и свойства нефтей Иреляхского месторождения / О.Н. Чалая, И.Н. Зуева, В.А. Каширцев, Г.С. Трущелева, С.Х. Лифшиц // Материалы конференции: Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки нефти и газа в северных регионах. – 2002. – Якутск, ЯФ Изд-ва СО РАН. – С. 201-207.

146. Шиц, Е.Ю. Исследование кинетики и механизма роста гидратов природного газа в эмульсиях «вода-в-асфальтосмолопарафиновых отложениях» и «вода-в-нефти» / Е.Ю.Шиц, В.В.Корякина, И.К.Иванова, М.Е.Семенов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т.26, №3. – С. 295-304.
147. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики: Учебник для хим.фак.ун-тов. / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
148. Эмульсии / Под ред. Ф. Шермана: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.
149. Якушев, В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне / В.С. Якушев. – М.: ГазпромВНИИГАЗ. - 2009. - 192 с.

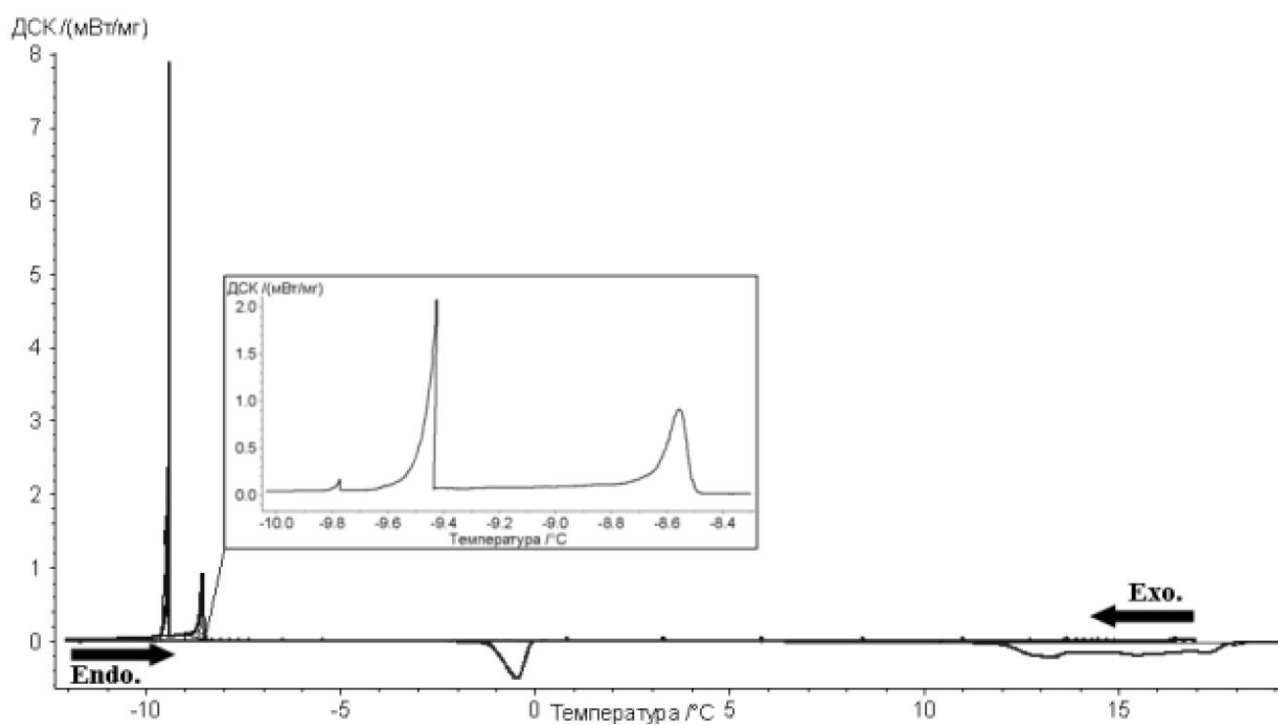
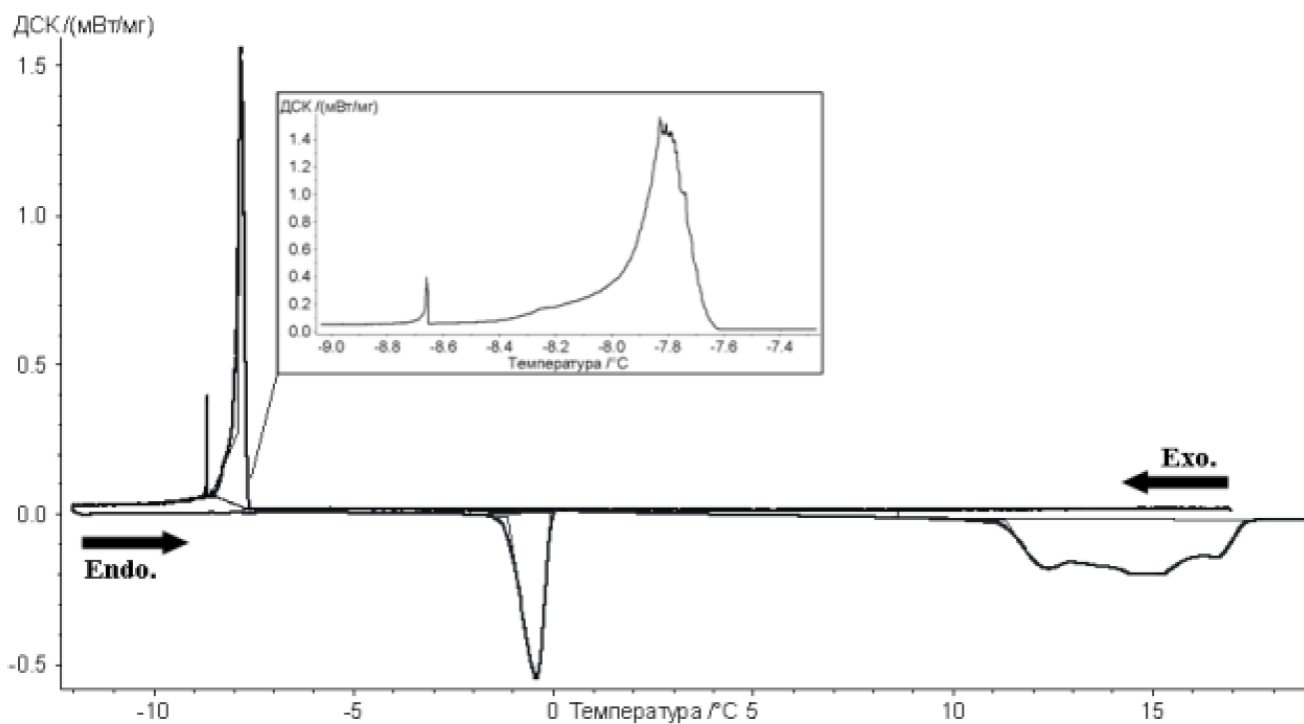
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 – ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 20Н:80В В
ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА



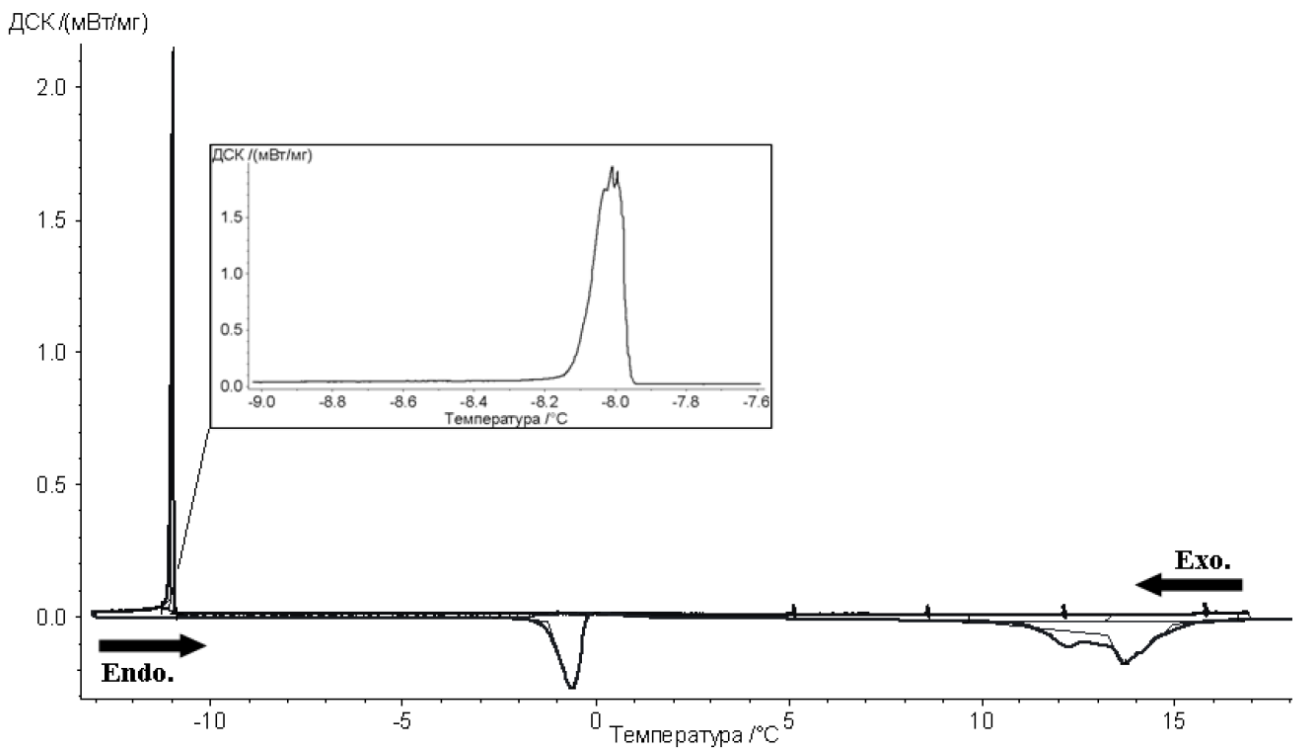
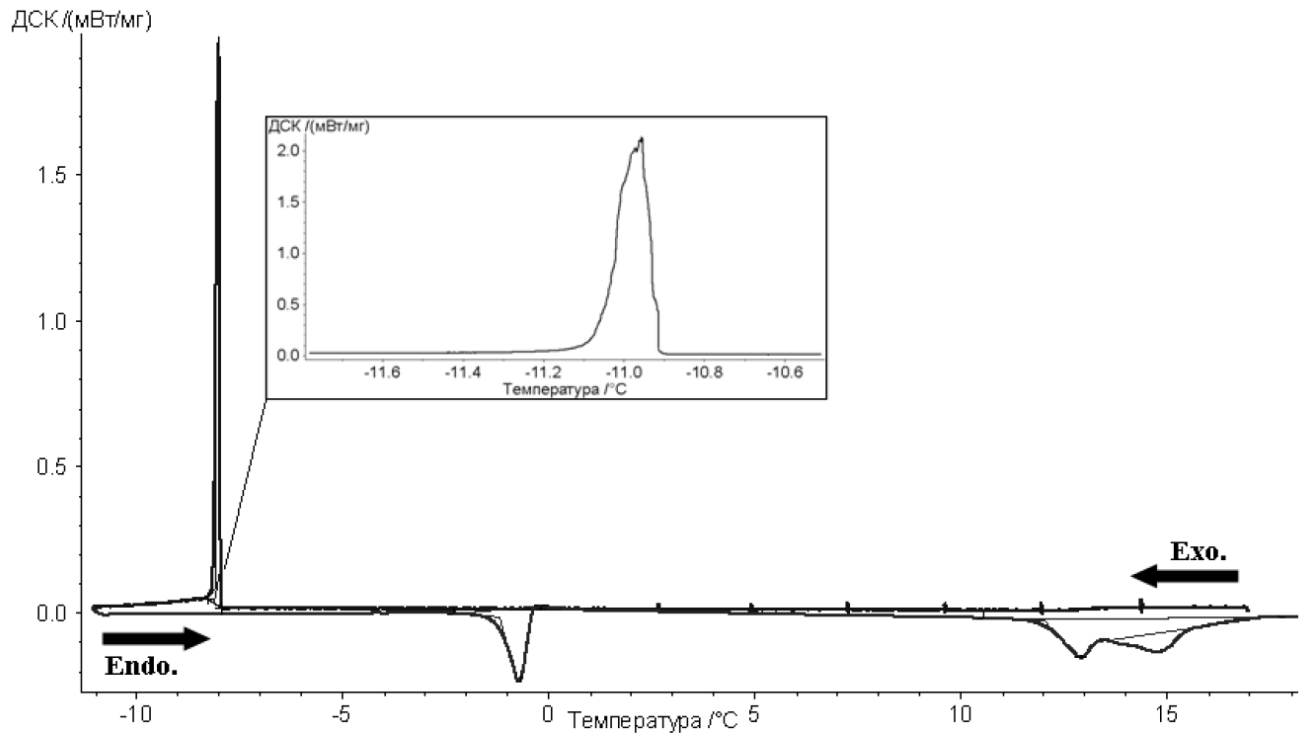
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 – ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 40Н:60В В
ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ 3 – ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 60Н:40В В
ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ 4 – ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 80Н:20В В
ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ 5 – ДСК-ТЕРМОГРАММА ЭМУЛЬСИИ НЕФТИ 80Н:20В

