

УДК 548.562:544.774:665.61

DOI: 10.15372/ChUR20180401

## Формирование ассоциатов “газовый гидрат – нефть” в водной фазе при росте кристаллов гидрата в системах “вода – нефть – метан”

Т. П. АДАМОВА<sup>1</sup>, А. Ю. МАНАКОВ<sup>1,2</sup>, А. А. СИЗИКОВ<sup>1</sup>, Л. К. АЛТУНИНА<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: tata\_12345@mail.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск (Россия)<sup>3</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск (Россия)

(Поступила 27.03.18)

### Аннотация

Проведена видеофиксация процессов роста газового гидрата метана в трехфазных системах “вода – нефть – метан” для трех образцов сырых нефтей с разными характеристиками. Обнаружено, что для двух из них на поздних стадиях роста гидрата возможно образование необычных ассоциатов “газовый гидрат – нефть”, прорастающих в объем водной фазы. Обсуждаются возможные механизмы их образования.

**Ключевые слова:** газовый гидрат, метан, нефть, рост кристаллов

### ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты – это кристаллические соединения газа и воды; один объем гидрата может содержать до 170 объемов газа. Для существования большинства газовых гидратов необходимо достаточно высокое давление гидратообразующего газа и, как правило, пониженные температуры [1]. Природные газовые гидраты в настоящее время рассматриваются как перспективный источник углеводородного сырья, с запасами не менее  $10^{14}$  м<sup>3</sup> [2]. В США и Японии созданы промышленные технологии добычи природного газа из газогидратных скоплений [3]. В нефтяной и газовой промышленности наиболее важной технологической проблемой, связанной с газовыми гид-

ратами, является образование газогидратных пробок при добыче и внутрипромысловый транспортировке нефти и природного газа [4–6]. В условиях России является актуальным предотвращение образования газогидратных пробок, поскольку основная нефте- и газодобыча ведется в районах с холодным климатом. Разработка методов борьбы с их образованием и способов ликвидации требуют интенсивных фундаментальных исследований процессов образования и разложения гидратов в нефтяных средах, что и обуславливает интерес исследователей к этому вопросу (обзор см. в [4–8]).

При добыче и внутрипромысловом транспорте нефти газовые гидраты образуются в условиях охлаждения многофазных потоков,

содержащих нефть, попутный газ и воду (рас-сол). Наиболее распространенная в настоящее время модель образования гидратов в подобных системах предполагает, что на первой стадии процесса происходит эмульгирование воды в нефти, далее поверхность водных капель покрывается пленкой гидрата, происходит рост этой пленки вплоть до полного превращения воды в гидрат и, наконец, слипание образовавшихся частиц гидрата с образованием газогидратной пробки [5–8]. Для борьбы с гидратообразованием используются так называемые “термодинамические ингибиторы” (метанол, гликоли и т. д.), смещающие термодинамические условия образования гидратов в область более низких температур и высоких давлений [4–6]. В последние десятилетия все более широкое применение находят “малодозовые ингибиторы”, замедляющие образование гидратов (кинетические ингибиторы) или предотвращающие слипание гидратных частиц друг с другом (антиагломеранты) [9, 10]. В некоторых случаях сырая нефть уже содержит компоненты, способные предотвращать как формирование гидратов, так и их агломерацию [11–13].

В гетерогенных системах образование газовых гидратов происходит на границе раздела фаз [14–17]. Визуальное наблюдение и видеорегистрация процессов зарождения и роста гидрата в таких системах являются мощным исследовательским методом и позволяют установить основные закономерности и особенности формирования гидратов в подобных системах. Обнаружено, что растущая на границе раздела “газ – вода” пленка гидрата полностью локализована в водной фазе [18]. В работах [16, 17, 19–22] показано, что размер кристаллитов гидратной пленки и ее толщина уменьшаются с увеличением движущей силы процесса (переохлаждения), а скорость роста увеличивается. В зависимости от степени переохлаждения и времени роста толщина гидратной пленки варьируется в пределах от нескольких микрометров до 100 мкм [23, 24], кроме того, изменяется морфология образующихся кристаллов [25]. За стадией роста гидратной пленки по поверхности воды следует стадия прорастания игольчатых кри-

сталлов в объеме водной фазы [25–30]. Показано, что под воздействием растворенных в водной фазе ПАВ и кинетических ингибиторов гидратообразования морфология растущих кристаллов гидрата может изменяться [14, 31–33]. В частности, наличие ПАВ приводит к исчезновению плотной пленки на поверхности воды и росту игольчатых/вискерных кристаллов, как в объеме водной, так и газовой/органической фазы. Рост кристаллов гидрата на границе воды и насыщенных гидратообразователем органических жидкостей происходит аналогично их росту на поверхности контакта “вода – газ” [34–36].

Наша исследовательская группа проводит систематические исследования образования газовых гидратов в системах “гидратообразователь – нефть – вода”. В ходе экспериментов по визуальному исследованию роста гидрата метана на поверхности “нефть – вода” зафиксировано необычное явление, связанное с формированием гидратно-нефтяных ассоциатов в объеме воды. В данной работе описываются наблюдения, сделанные в ходе этих экспериментов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Визуальные исследования нуклеации и роста гидратов производились с использованием аппарата высокого давления с цилиндрической рабочей камерой с внутренним диаметром 32 мм и высотой 45 мм (ИНХ СО РАН, рис. 1). С торцов аппарат закрывается лейкосапфировыми окнами, позволяющими наблюдать протекающие внутри него процессы. Все события, происходящие в ячейке, фиксировались при помощи видеокамеры, соединенной с оптической системой катетометра (см. рис. 1). Непрерывная видеосъемка и фотографирование производились в геометрии “на просвет”. Аппарат снабжен системой напуска/сброса газа и термопарой, позволяющей контролировать температуру внутри ячейки с точностью до  $\pm 0.2$  °С. Давление в аппарате измеряется манометром Бурдона с точностью  $\pm 0.1$  МПа. Образец размещался в открытой сверху кварцевой кювете с параллельными стенками. Внутренние размеры кюветы 3

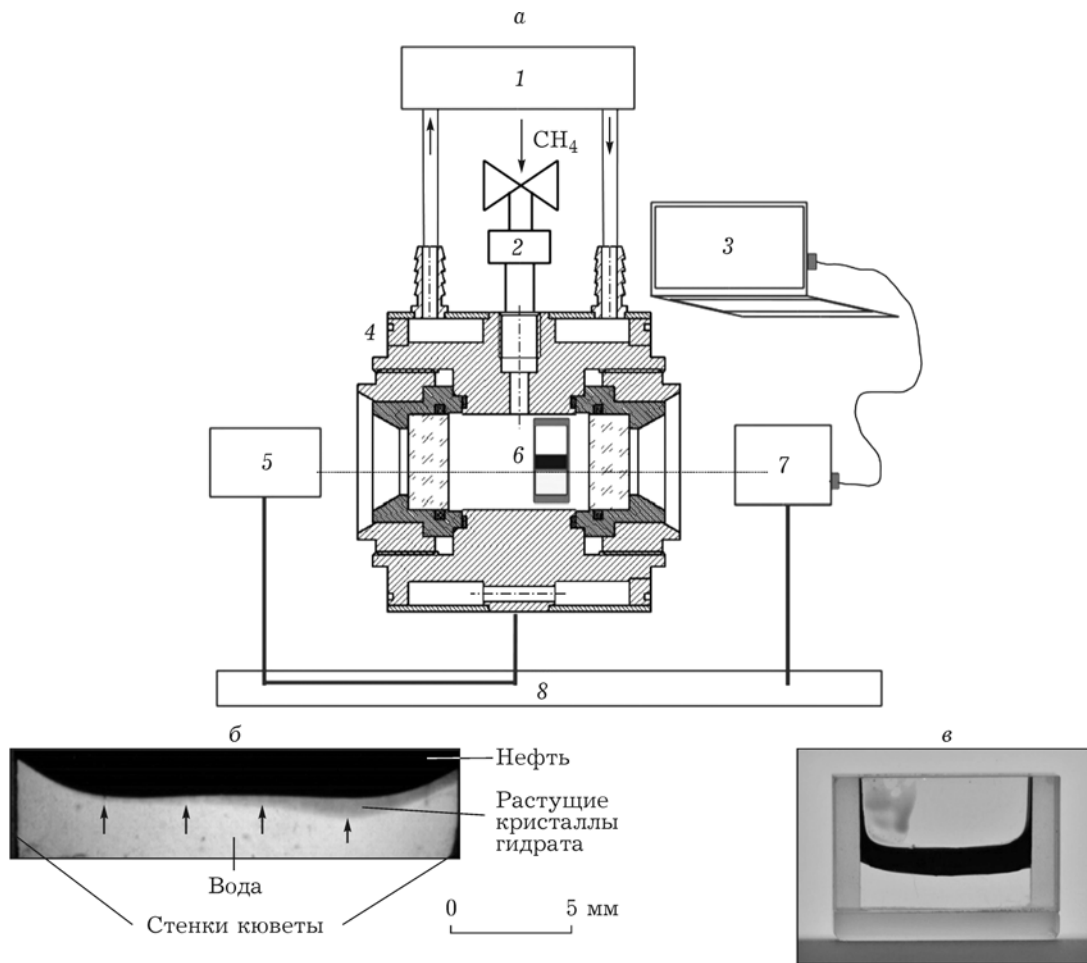


Рис. 1. а – Схематический вид экспериментальной установки (1 – термостат, 2 – датчики давления и температуры, 3 – компьютер, 4 – ячейка высокого давления, 5 – осветитель, 6 – кювета с водой и нефтью, 7 – катетометр с видеокамерой, 8 – оптическая скамья); б – типичный кадр, показывающий границу между нефтью и водой в процессе образования гидрата (стрелками обозначена граница распространения растущего массива висцерных кристаллов); в – кювета с водой и нефтью.

(толщина)  $\times$  18,3 (ширина) мм. В кювету заливалась вода, после чего сверху наслаивалась нефть. Далее кювета помещалась в аппарат высокого давления, объем ячейки промывался метаном, устанавливалось рабочее давление метана. Образец выдерживали в течение 6–12 ч для насыщения метаном нефти и воды, после чего устанавливалась заданная температура. Эксперименты проводились при 12,5–13,5 МПа и  $-5$  °С, переохлаждения при этом составляли 19,8–20,4 °С. Использовался метан с чистотой 99,98 %, дистиллированная вода, поверхностно-активное вещество Span 80 (Sigma-Aldrich) и

три образца сырых нефтей с различными характеристиками (табл. 1).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системах “вода – нефть” (образцы нефти № 1–3) гидраты получали длительной изотермической выдержкой образцов при температуре  $-5$  °С и давлении метана 12,5–13,3 МПа. Далее проводили ступенчатое повышение температуры вплоть до полной диссоциации образовавшегося гидрата. Во всех случаях образование гидрата начиналось пос-

ТАБЛИЦА 1

Состав и свойства использованных в работе образцов нефтей

Параметр	Номер образца		
	1	2	3
Асфальтены, мас. %	3.46	0.22	0.67
Парафины, мас. %	4.84	5.83	4.39
Смолы, мас. %	10.23	4.36	5.07
Масла + ароматика, мас. %	86.31	95.42	94.26
Температура потери текучести, °С	-7.6	-11.0	-10.4
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	0.845	0.841	0.835
Вязкость, мПа · с (20 °С)	5.95	1.85	7.29
Кислотность, мг КОН/г	0.21	Отс.	Отс.

Примечание. Отс. – отсутствует.

ле индукционного периода (от нескольких часов до суток и более). Первоначальное образование и рост гидрата во всех случаях происходили схожим образом (см. рис. 1). Зарождение гидрата начиналось вблизи поверхности контакта “вода – нефть”. Из-за непрозрачности нефти и малой толщины гидратной пленки наблюдать саму пленку с использованием имеющихся оптических приборов не удавалось, поэтому образование и рост гидрата регистрировались по появлению и росту колонии висцерных кристаллов, распространяющихся вдоль границы раздела “вода – нефть” и растущих в направлении дна кюветы. Рост гидрата продолжался в течение 2–3 мин. Наблюдаемые кристаллы достоверно являлись гидратом, а не льдом, так как не исчезали при температуре выше 0 °С (температура разложения гидрата в данных условиях  $\geq 14.8$  °С). Замерзание воды наблюдалось только в одном эксперименте, при этом образец терял прозрачность. Более детальное описание процессов роста гидрата выходит за рамки данной работы.

Дальнейшие изменения внешнего вида исследуемых образцов происходили значительно медленнее. В течение нескольких часов изменялся внешний вид колонии висцерных кристаллов в результате их перерастания и укрупнения. После образования гидрата в образце его температура ступенчато поднималась до 5 и 11 °С. Образец выдерживали при каждой из этих температур от 12 ч до несколь-

ких суток. В экспериментах с образцом нефти № 1 значительных изменений во внешнем виде не происходило, в отличие от образцов № 2, 3: для них наблюдалось интенсивное разрастание слоев гидрата на внутренних поверхностях кюветы, лежащих выше нефтяного слоя. Кроме того, зафиксировано формирование необычных включений нефти в водную фазу.

В большинстве случаев эти включения представляли собой капли нефти, постепенно прорастающие в водную фазу (рис. 2). Они возникали спустя несколько часов после образования гидрата в системе и, как правило, при температуре выше 0 °С. В двух случаях удалось наблюдать формирование в водной фазе нефтяных “змей” достаточно сложной формы (рис. 3, 4). Анализ видеозаписей показал, что наиболее быстрый рост нефтяных капель (до 1.5 мм/мин) происходит в начале процесса, далее он замедлялся, вплоть до полной остановки. На средних стадиях процесса скорость составляла несколько сотых мм/мин. Скорость роста нефтяных “змей” в начале роста составляла 0.02–0.05 мм/мин, через 3–5 ч рост прекращался. После повышения температуры до точки разложения гидрата нефтяные капли либо сливались с объемом нефти (см. рис. 2), либо превращались в нефтяные шарики, прилепившиеся ко дну или стенкам кюветы.

Анализ условий появления подобных включений однозначно указывает на их тесную связь с образованием газовых гидратов в со-

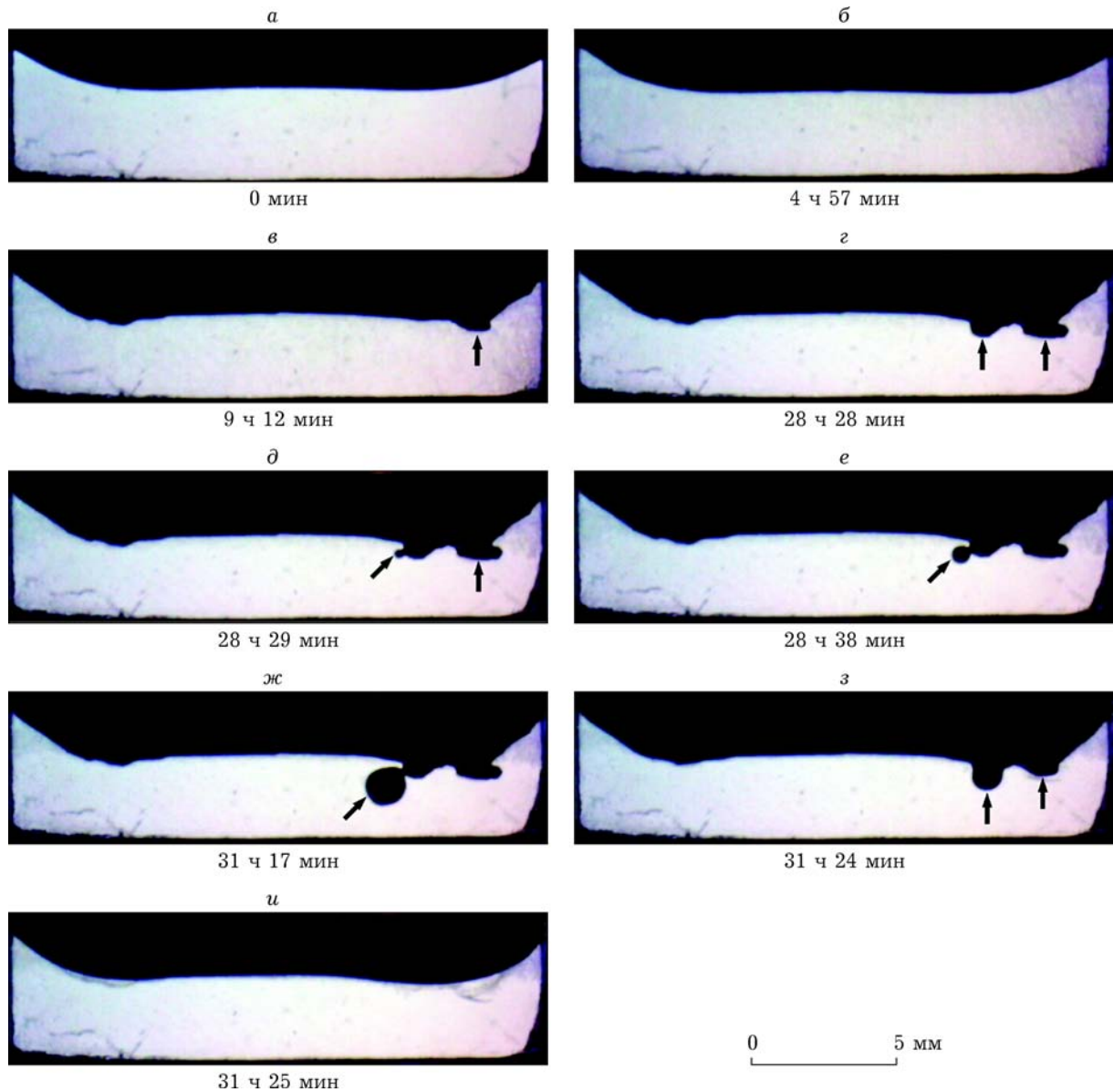


Рис. 2. Формирование включений нефти в водную фазу в эксперименте с образцом нефти № 3 (указано время, прошедшее с начала эксперимента): а – вид ячейки в начале эксперимента; б – вид ячейки с образовавшимся гидратом (проявляется в виде легкой ряби на стенке ячейки в области водной фазы); в-г – разные стадии роста включений нефти в водную фазу вплоть до практической его остановки (г); д-ж – разные стадии роста нового нефтяного включения; з – нефтяные включения в ходе разложения гидрата; и – вид ячейки после разложения гидрата. Стрелки указывают на включения нефти в водную фазу. Давление метана, МПа: 13.3 (а, б), 14.2 (в-и). Гидрат образовывался при температуре примерно  $-5^{\circ}\text{C}$  (а, б), рост включений – при  $\sim 5^{\circ}\text{C}$  (в-ж).

ответствующих системах. Действительно, самопроизвольное внедрение нефтяных капель в объем воды – нонсенс. Соответственно, для их формирования необходимо образование какой-либо твердой фазы, кристаллы которой внедрялись бы в воду и “затягивали” за со-

бой нефть. Схематично предполагаемый механизм образования нефтяных включений в воде представлен на рис. 5. Единственной твердой фазой, которая может образоваться в кювете в условиях наших экспериментов, является газовый гидрат метана. Возможность об-

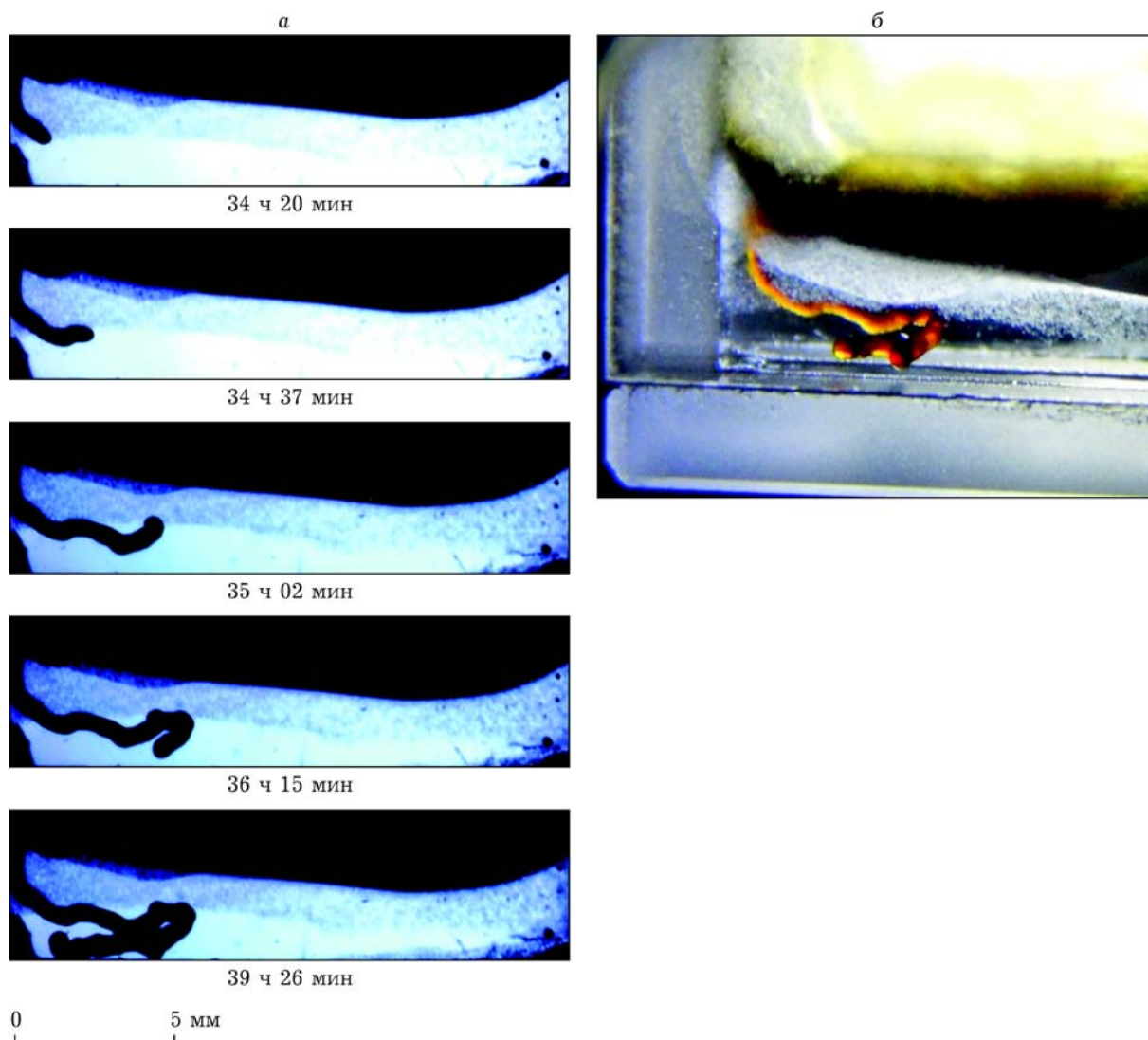


Рис. 3. а – Этапы роста включения нефти в водную фазу (“змеи”) в эксперименте с образцом нефти № 2 (указано время, прошедшее с начала эксперимента); б – общий вид включения на поздней стадии роста (рост “змеи” происходит в объеме водной фазы). Рост включения происходил при 4.9 °С и 13.0 МПа.

разования длинных (вискерных) кристаллов и пучков подобных кристаллов хорошо известно (например, [37]); наиболее вероятно, что именно они и формировались в наших экспериментах. Мы предполагаем, что для формирования включений нефти в водную фазу требуется сочетание трех обстоятельств. Во-первых,  $P$ – $T$ -условия эксперимента и состав нефтяной фазы должны благоприятствовать росту колоний и/или пучков вискерных кристаллов гидрата, растущих в водную фазу. На-

сколько нам известно, на данный момент не существует удовлетворительных способов целенаправленно получать вискерные кристаллы газовых гидратов, соответственно, выполнение первого условия – дело случая. Во-вторых, в состав нефти должны входить гидрофобно-гидрофильные компоненты, способные сорбироваться на гидрофильной поверхности кристаллов гидрата и обеспечивать ее смачиваемость. Такая возможность неоднократно обсуждалась в литературе, предпола-

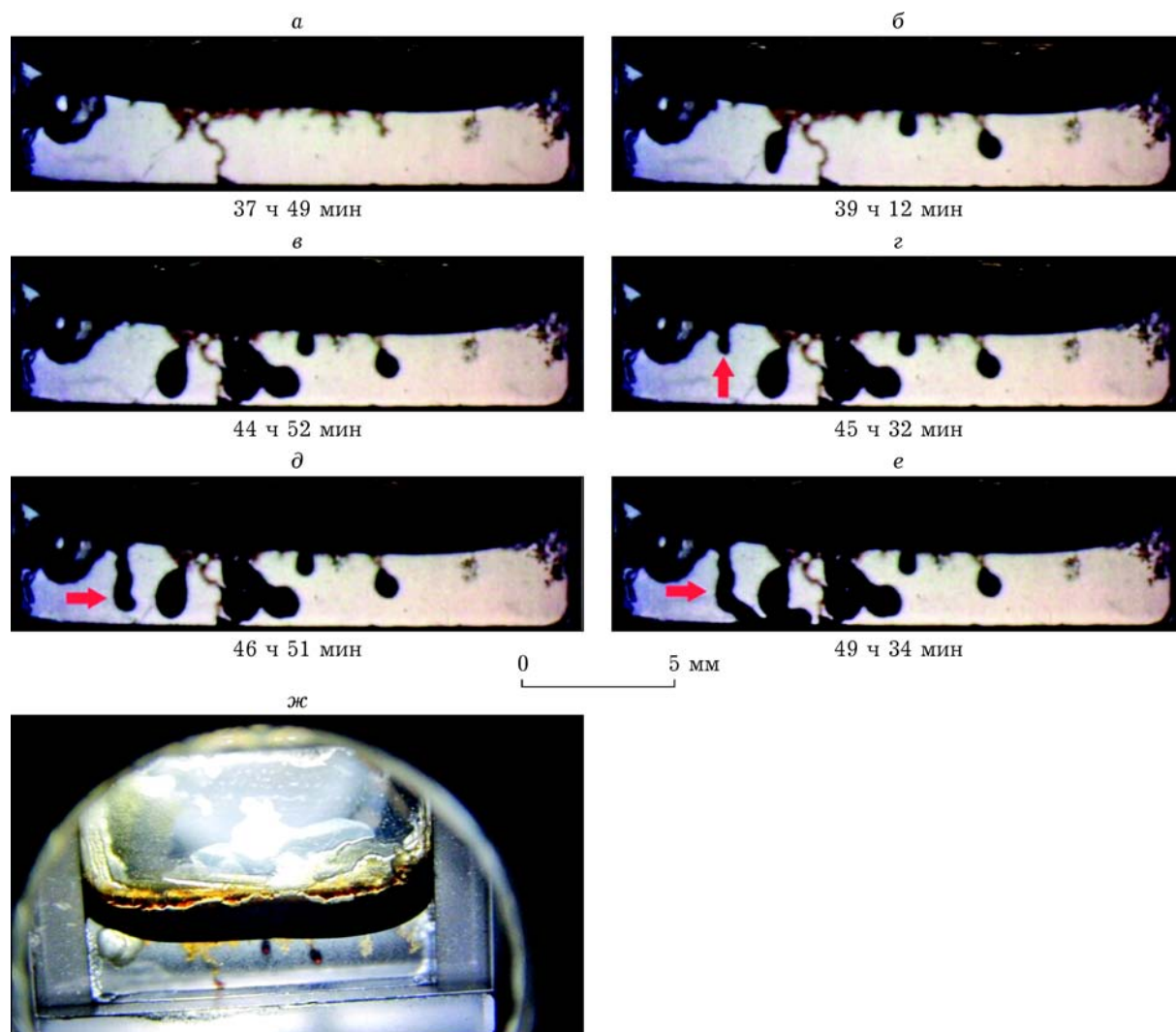


Рис. 4. Этапы роста включений нефти в водную фазу в эксперименте с образцом нефти № 3 (с замерзанием льда; указано время, прошедшее с начала эксперимента): а – вид ячейки непосредственно после таяния льда; б, в – разные стадии роста включений нефти; г-е – разные стадии роста нефтяной “змеи” (указана красными стрелками); ж – внешний вид ячейки на стадии роста нефтяных включений. Стрелки указывают на включения нефти в водную фазу в виде “змеи”. Рост включений происходил при 5.5 °С и 13.4 МПа.

гается, что именно по этой причине некоторые нефти проявляют антиагломерирующие свойства и не образуют гидратных пробок [11–13]. Явления, свидетельствующие о возможности смачивания нефтью поверхности гидрата, описаны в литературе. Так, натягивание нефтяной пленки на растущую поверхность гидрата наблюдали авторы [14]. Захват нефти в межкристаллитное пространство описан в [38]. Наконец, в выросшей на границе “нефть – вода” гидратной пленке

должны быть дефекты, обеспечивающие контакт зоны роста колонии висцерных кристаллов с объемной нефтью и затягивание этой нефти в межкристаллитное пространство. Отметим, что происходящее при этом механическое движение нефти может способствовать росту кристаллов гидрата за счет подвода богатых метаном порций нефти в зону роста. Исходя из вышеприведенного, наблюдаемые нами включения нефти в водную фазу можно считать ассоциатами “газовый гидрат – нефть”.

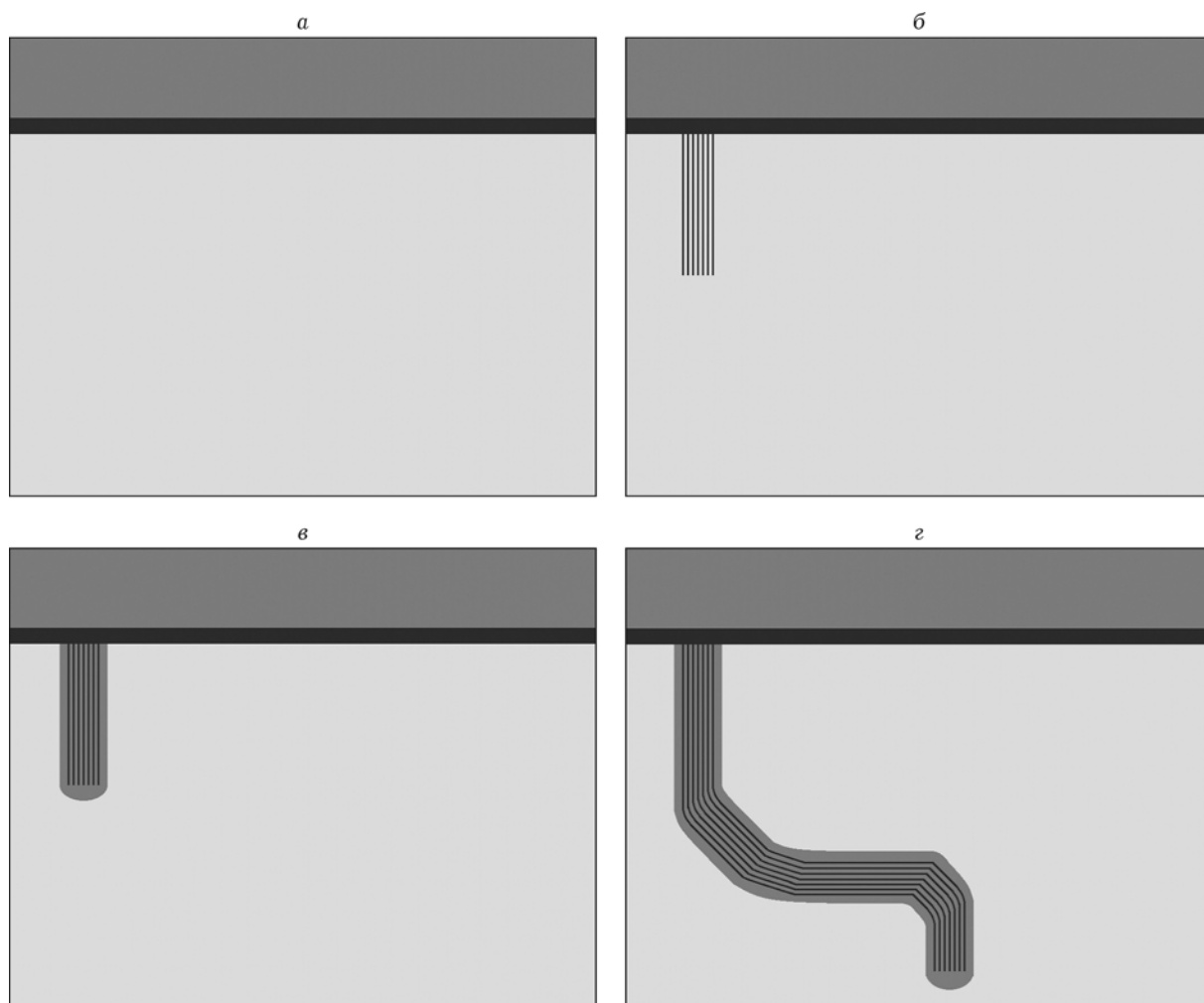


Рис. 5. Схематическое изображение механизма роста включений нефти в водную фазу: а – исходное состояние, б – прорастание пучка игольчатых кристаллов в объем водной фазы, в – капиллярное затягивание нефти в пучок игольчатых кристаллов, г – дальнейший рост гидратно-нефтяных ассоциатов.

Интересную возможность проиллюстрировать предложенную модель формирования гидратно-нефтяных ассоциатов мы получили в ходе одного из экспериментов с образцом нефти № 3, в котором произошло замерзание водной фазы (см. рис. 4). После плавления льда в объеме жидкой воды оказалось несколько темных “прожилок”, которые мы идентифицируем как пучки висцерных кристаллов с небольшим количеством затянутой между ними нефти. Они могли сформироваться в ходе замерзания воды, например, благодаря сжатию ранее образовавшихся висцерных кристаллов растущей массой льда, или в ходе плавления льда. Видно (см. рис. 4), что разрастание этих

кристаллов привело к образованию большого числа нефтяных включений в этом образце и образованию гидратной “змеи” (см. рис. 4, г–е). Полученные данные подтверждают предложенную модель.

Обнаружено, что гидратно-нефтяные ассоциаты образуются только в экспериментах с образцами нефтей № 2 и 3, но не с образцом № 1. Из данных табл. 1 следует, что образец нефти № 1 отличается более высоким содержанием смол и асфальтенов и наличием кислых компонентов – нафтеновых кислот, обладающих свойствами ПАВ (см. табл. 1). Для обсуждения вопроса о влиянии содержания смол и асфальтенов на формирование ассоциатов



“газовый гидрат – нефть” в водной фазе в настоящее время недостаточно экспериментальных данных.

С целью прояснить влияние добавок ПАВ на рост гидратов в системах “вода – нефть” к образцу нефти № 3 добавили 1 мас. % ПАВ Span 80. Установлено, что при добавлении ПАВ гидратно-нефтяные ассоциаты не образуются, т. е. содержание ПАВ в нефти оказывает существенное влияние на формирование ассоциатов данного типа. По-видимому, добавки ПАВ (как естественного, так и искусственного происхождения) приводят к изменению характера роста кристаллов гидрата. Это может быть связано с конкурентным характером сорбции на поверхности гидрата и стенках кюветы асфальтосмолопарафиновых компонентов нефти, с одной стороны, и карбоновых кислот/молекул Span 80 – с другой, и связанным с этим изменением характера смачиваемости стенок кюветы и поверхности кристаллов гидрата нефтью и водой. Для более детального обсуждения этого вопроса пока недостаточно данных, требуются дополнительные исследования.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в выполненных нами экспериментах показана возможность формирования внедренных в водную фазу ассоциатов “газовый гидрат – нефть”. Как оказалось, наличие в нефтях природных ПАВ может изменять режим роста гидратных частиц, что приводит к формированию таких образований в нефтяных дисперсных системах и отражается на динамике соответствующих процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-17-01085).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Manakov A. Y., Kosyakov V. I., Solodovnikov S. F. // *Comprehensive Supramolecular Chemistry II* / J. L. Atwood (Ed.). Vol. 7. P. 161–206. Oxford: Elsevier, 2017.
- Chong Z. R., Yang S. H. B., Babu P., Linga P., Li X. S. // *Appl. Energy*. 2016. Vol. 162. P. 1633–1652.
- Li X.-S., Xu C.-G., Zhang Y., Ruan X.-K., Wang G. L. Y. // *Appl. Energy*. 2016. Vol. 172. P. 286–322.
- Истомин В. А., Квон В. Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО “ИРЦ ГАЗПРОМ”, 2004. 182 с.
- Sloan E. D. *Hydrate engineering* / Ed. by J. Ben Bloys. Texas: Richardson, 2000. 89 p.
- Sloan E. D., Koh C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd ed., Boca Rator–London–NY: CRC Press, 2008. 721 p.
- Aman Z. M., Koh C. A. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. Vol. 45, No. 6. P. 1678–1690.
- Sum A. K., Koh C. A., Sloan E. D. // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26. P. 4046–4052.
- Kelland M. A. // *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20. P. 825–847.
- Perrin A., Musa O. M., Steed J. W. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 1996–2015.
- Barth T., Høiland S., Fotland P., Askvik K. M., Pedersen B. S., Borgund A. E. // *Org. Geochem.* 2004. Vol. 35. P. 1513–1525.
- Borgund A. E., Høiland S., Barth T., Fotland P., Askvik K. M. // *Appl. Geochem.* 2009. Vol. 24. P. 777–786.
- Daraboina N., Pachitsas S., von Solms N. // *Fuel*. 2015. Vol. 148. P. 186–190.
- Stoporev A. S., Semenov A. P., Medvedev V. I., Sizikov A. A., Gushchin P. A., Vinokurov V. A., Manakov A. Y. // *J. Cryst. Growth*. 2018. Vol. 485. P. 54–68.
- Maeda N. // *AIChE J.* 2015. Vol. 61, No. 8. P. 2611–2617.
- Tanaka R., Sakemoto R., Ohmura R. // *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9, No. 5. P. 2529–2536.
- Li S. L., Sun C. Y., Liu B., Li Z. Y., Chen G. J., Sum A. K. // *Sci Rep.* 2014. Vol. 4, Art. No. 4129.
- Li S.-L., Sun C.-Y., Liu B., Feng X.-J., Li F.-G., Chen L.-T., Chen G.-J. // *AIChE J.* 2013. Vol. 59, No. 6. P. 2145–2154.
- Saito K., Kishimoto M., Tanaka R., Ohmura R. // *Cryst. Growth Des.* 2011. Vol. 11, No. 1. P. 295–301.
- Peng B. Z., Dandekar A., Suin C. Y., Luo H., Ma Q. L., Pang W. X., Chen G. J. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. Vol. 111. P. 12485–12493.
- DuQuesnay J. R., Posada M. C. D., Beltran J. G. // *Fluid Phase Equilib.* 2016. Vol. 413. P. 148–157.
- Li S. L., Wang Y. F., Sun C. Y., Chen G. J., Liu B., Li Z. Y., Ma Q. L. // *Chem. Eng. Sci.* 2015. Vol. 135. P. 412–420.
- Taylor C. J., Miller K. T., Koh C. A., Sloan E. D. Jr. // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62. P. 6524–6533.
- Ohmura R., Kashiwazaki S., Mori Y. H. // *J. Cryst. Growth*. 2000. Vol. 218. P. 372–380.
- Aifaa M., Kodama T., Ohmura R. // *Cryst. Growth Des.* 2015. Vol. 15, No. 2. P. 559–563.
- Ohmura R., Shimada W., Uchida T., Mori Y. H., Takeya S., Nagao J., Minagawa H., Ebinuma T., Narita H. // *Philos. Mag.* 2004. Vol. 84. P. 1–16.
- Watanabe S., Saito K., Ohmura R. // *Cryst. Growth Des.* 2011. Vol. 11. P. 3235–3242.
- Servio P., Englezos P. // *AIChE J.* 2003. Vol. 49, No. 1. P. 269–276.
- Lee J. D., Susilo R., Englezos P. // *Chem. Eng. Sci.* 2005. Vol. 60. P. 4203–4212.
- Ohmura R., Shigetomi T., Mori Y. H. // *J. Cryst. Growth*. 1999. Vol. 196. P. 164–173.
- Karanjkar P. U., Lee J. W., Morris J. F. // *Cryst. Growth Des.* 2012. Vol. 12. P. 3817–3824.
- Hayama H., Mitarai M., Mori H., Verrett J., Servio P., Ohmura R. // *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16, No. 10. P. 6084–6088.

- 33 Bruusgaard H., Lessard L. D., Servio P. // *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9, No. 7. P. 3014–3023.
- 34 Servio P., Englezos P. // *Cryst. Growth Des.* 2003. Vol. 3, No. 1. P. 61–66.
- 35 Imasato K., Tokutomi H., Ohmura R. // *Cryst. Growth Des.* 2015. Vol. 15. P. 428–433.
- 36 Ohmura R., Matsuda S., Uchida T., Ebinuma T., Narita H. // *Cryst. Growth Des.* 2005. Vol. 5. P. 953–957.
- 37 Макогон Ю. Ф., Хольсти Дж. С. // *Рос. хим. журн.* 2003. Т. XLVII, № 3. С. 43–48.
- 38 Greaves D., Boxall J., Mulligan J., Sloan E. D., Koh C. A. // *Chem. Eng. Sci.* 2008. Vol. 63, No. 18. P. 4570–4579.