

СТАТЬИ

УДК 544.773.33:622.279.72:544.77.052

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ
ВТОРИЧНЫХ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА
В ЭМУЛЬСИЯХ НЕФТИ ОБРАТНОГО ТИПА**

¹Корякина В.В., ¹Семенов М.Е., ²Горохова Н.С.

¹*ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»,
обособленное подразделение «Институт проблем нефти и газа СО РАН»,*

Якутск, e-mail: KoryakinaVV@ipng.ysn.ru;

²*ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»,*

Якутск, e-mail: NaryyaGorokhova@mail.ru

В работе представлены результаты исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) процессов образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти обратного типа, полученных ультразвуковым диспергированием, при их циклическом охлаждении/нагревании. Приведены значения температур фазовых переходов в эмульсиях нефти в первом и во втором циклах охлаждения/нагревания, получены кинетические показатели процессов образования и разложения первичных и вторичных гидратов природного газа в эмульсионной среде. Показано, что в первом цикле ДСК-эксперимента происходит кристаллизация водных капель эмульсии с образованием гидратов природного газа, а во втором цикле наблюдается образование как гидратов, так и льда. Установлено, что в первом цикле охлаждения эмульсии кристаллизация протекает в каждой капле эмульсии независимо друг от друга, и приводит к образованию гидратных частиц с их частичным слипанием (агломерацией). Последующее нагревание приводит к слиянию капель водной фазы при разложении первичных гидратов с укрупнением их исходного размера (коалесценции). Установлено, что образование первичных гидратов в первом цикле охлаждения протекает по микрореакторному пути, а во втором цикле частично коагулированные капли воды эмульсии кристаллизуются по эстафетному механизму. Показано, что скорость образования первичных гидратов природного газа в эмульсии нефти в 3,8 раза ниже по сравнению со скоростью образования вторичных гидратов, что, вероятно, связано с «эффектом памяти». Установлено, что циклическое охлаждение/нагревание эмульсии нефти в присутствии природного газа приводит к частичному разрушению эмульсии с образованием непрерывных фаз.

Ключевые слова: эмульсия нефти, гидрат природного газа, вторичные гидраты, гидратообразование, кинетика гидратообразования, разрушение эмульсии

**STUDY OF FORMATION AND DECOMPOSITION OF SECONDARY NATURAL
GAS HYDRATES IN INVERTED OIL EMULSIONS**

¹Koryakina V.V., ¹Semenov M.E., ²Gorokhova N.S.

¹*Federal Research Centre, Yakut Scientific Centre SB RAS, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS,*

Yakutsk, e-mail: KoryakinaVV@ipng.ysn.ru;

²*M.K. Ammosov's North-Eastern Federal University, Yakutsk, e-mail: NaryyaGorokhova@mail.ru*

The paper presents the results of differential scanning calorimetry (DSC) studies of formation and decomposition of natural gas hydrates under cyclic cooling / heating conditions in inverted oil emulsions dispersed by ultrasound. The values of phase transitions temperatures in oil emulsions in the first and second cooling / heating cycles are given, kinetic parameters of formation and decomposition of primary and secondary natural gas hydrates in oil emulsions are obtained. In the first cycle of the DSC experiment, crystallization of emulsion water droplets goes with the formation of natural gas hydrates, and in the second cycle, the formation of both hydrates and ice is observed. In the first cycle of cooling, crystallization occurs in each water drop independently and leads to the formation of hydrated particles with their subsequent partial adhesion (agglomeration). Subsequent heating leads to the fusion of droplets of the aqueous phase upon decomposition of the primary hydrates with the enlargement of their initial size (coalescence). Primary hydrate formation in the first cooling cycle proceeds along the path of micro-reactor type, and in the second cycle, partially coagulated water droplets of the emulsion crystallize by the relay type mechanism. The rate of primary natural gas hydrate formation in an oil emulsion is 3.8 times lower compared to the formation rate of secondary hydrates and is probably associated with the «memory effect». Cyclic cooling / heating of the oil emulsion in the presence of natural gas leads to partial destruction of the emulsion with the formation of continuous phases.

Keywords: oil emulsion, natural gas hydrate, secondary hydrates, hydrate formation, hydrate formation kinetics, emulsion destruction

Гидраты газов – соединения газов и воды клатратного типа, образующиеся и стабильно существующие при высоких давлениях и низких температурах [1]. Гидраты газов имеют интерес как перспек-

тивные источники углеводородного сырья и как потенциальные вещества-секвесторы парниковых газов [2], а с другой стороны, могут являться участниками процессов глобального потепления как составное звено

в цикле углерода [3] или образовываться техногенно, вызывая проблемы при эксплуатации технологических систем добычи, транспортировки и хранения углеводородов – нефти и природного газа [1, 4].

Исследования процессов образования гидратов метана в эмульсиях нефти приводятся в работах [5–6]. Одним из наиболее информативных методов исследований гидратообразования в эмульсиях нефти является метод дифференциально-сканирующей калориметрии высокого давления (ДСКВД). Так, например, метод ДСК позволяет изучать такие характеристики процессов образования и разложения гидратов газов в эмульсионных средах, как механизмы зарождения гидратных частиц [7], кинетические параметры гидратообразования [8], устойчивость гидратов и процессы разделения эмульсий нефти [9].

Одной из наименее изученных областей проблемы гидратообразования является образование вторичных газогидратов при циклическом охлаждении/нагревании различных систем, в том числе и водонефтяных эмульсий в процессе совместной добычи газа и обводненной нефти.

Материалы и методы исследования

Эмульсии нефти были приготовлены путем диспергирования дистиллированной воды в нефти Иреляхского газонефтяного месторождения (Россия) с плотностью 0,869 г/см³, содержащей в своем составе 0,3 мас.% асфальтенов, 10,4 мас.% смол, 1,47 мас.% парафинов.

Образцы эмульсий нефти получали путем ультразвукового диспергирования в ультразвуковой ванне с частотой 35 кГц и мощностью 280 Вт в течение 30, 60, 90 и 120 мин. Исходное соотношение масс нефти и воды составляло 1:1. В результате диспергирования получали эмульсии обратного и прямого типов.

В табл. 1 показаны значения плотности полученных образцов обратных эмульсий, их водосодержание, а также средний диаметр капель воды. Видно, что во всех полученных эмульсиях содержание водной фазы в нефти составляет в среднем 25 мас.%. Показано, что средний линейный размер капель воды в эмульсиях нефти также практически не зависит от продолжительности УЗ-обработки и составляет в среднем 9 мкм.

Таблица 1

Значения плотности, содержания водной фазы и средних диаметров капель воды в эмульсиях нефти, полученных УЗ-обработкой различной продолжительности

Продолжительность УЗ-обработки, мин	Плотность, г/см ³	Содержание воды, мас.%	Средний диаметр капель воды, мкм
30	0,899	23	10,2
60	0,900	24	9,0
90	0,901	24	8,9
120	0,903	26	8,1

В работе [10] показано, что проблема образования вторичных газогидратов в скважинных флюидах при их добыче в условиях высокого давления и низких температур является пока еще малоизученной, тем не менее важной и требующей всестороннего изучения как фундаментальных особенностей процесса вторичного гидратообразования, так и методов его предотвращения. Так, например, в работе [11] показано, что времена индукции процесса нуклеации вторичных гидратов метана в эмульсиях нефти сокращаются, вероятно, за счет так называемого «эффекта памяти».

Таким образом, целью работы являлось изучение процессов кристаллизации и диссоциации гидратов в эмульсии нефти при циклическом охлаждении и нагреве системы «обратная эмульсия – природный газ» методом ДСК.

Таким образом, продолжительность УЗ-обработки смеси нефти и воды не оказывает существенного влияния на конечный размер и количество диспергированных в нефти капель воды в образуемой эмульсии. Поэтому дальнейшие исследования процессов образования и разложения гидратов природного газа проводили в образцах обратной эмульсии нефти, полученных путем УЗ-обработки в течение 90 мин.

Температуры фазовых переходов, обусловленные образованием и разложением в эмульсиях нефти гидратов природного газа, а также кинетические особенности этих процессов были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Весь эксперимент состоял из двух последовательных циклов, каждый из которых состоял из двух сегментов – охлаждения и нагревания. Начальная и конечная температура каждого цикла +20 °С, минимальная

температура в сегменте охлаждения -20°C , скорость нагревания и охлаждения на всех сегментах составляла $1^{\circ}/\text{мин}$. Давление внутри ДСК-ячейки в течение всего эксперимента составляло $5,0\text{ МПа}$, атмосферой при этом служил газ-гидратообразователь – природный газ следующего состава (Средневилюйское ГКМ, Россия): $92,87\text{ об.}\%$ метана, $5,25\text{ об.}\%$ этана, $1,21\text{ об.}\%$ пропана, $0,12\text{ об.}\%$ н-бутана, $0,12\text{ об.}\%$ изобутана, $0,38\text{ об.}\%$ азота и $0,05\text{ об.}\%$ углекислого газа. Перед первым циклом охлаждения образец эмульсии выдерживали в атмосфере газа-гидратообразователя в течение 1 ч для его газонасыщения.

Были получены значения температур фазовых переходов, обусловленных кристаллизацией водной фазы эмульсий нефти, плавлением льда и разложением гидрата природного газа. На основании значений теплот фазовых переходов были подсчитаны степени превращения: в процессах кристаллизации водной фазы эмульсий в гидратсодержащую фазу α , и плавления гидрата природного газа β , согласно следующему соотношению:

$$\alpha(\beta) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_{\infty}} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt},$$

где H – теплота, выделившаяся в процессе кристаллизации (плавления) к моменту времени t ,

t_0 – момент времени начала кристаллизации (плавления),

t_{∞} – длительность фазового перехода.

Кривые степеней превращений (α и β) были обработаны согласно уравнению Мела – Аврамы – Ерофеева – Колмогорова:

$$-\ln(1 - \alpha(\beta)) = kt^N.$$

где k – показатель, пропорциональный константе скорости фазового перехода,

N – параметр Аврамы, характеризующий преобладающий механизм процесса кристаллизации. Более подробная методика расчета показателя Аврамы и констант скорости фазовых превращений приведена в [9].

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены ДСК-термограммы сегментов охлаждения образца эмульсии нефти в присутствии природного газа в первом и во втором циклах эксперимента.

Видно, что кривые кристаллизации водной фазы в первом и во втором циклах имеют различную форму. Так, в первом

цикле пик кристаллизации более широкий и протяженный, чем во втором, и имеет низкую интенсивность – что характерно для кристаллизации гомогенной эмульсии. Во втором цикле охлаждения эмульсии пик кристаллизации имеет узкую форму с резким началом и с высокой интенсивностью.

В работе [7] показано, что различия формы пиков кристаллизации водной фазы эмульсий нефти обусловлены особенностями механизмов замерзания капель: уширение пика обуславливается так называемой «микрореакторной» кристаллизацией водной фазы эмульсий, которая затрагивает и происходит в обособленных каплях воды независимо друг от друга, а узкие пики характерны для кристаллизации либо непрерывной водной фазы в растворах и нестабильных эмульсиях, либо для «эстафетного» механизма зарождения кристаллогидратных частиц в эмульсиях нефти.

Таким образом, показано, что в первом цикле охлаждения эмульсии в присутствии природного газа кристаллизация протекает в каждой капле эмульсии независимо друг от друга и приводит к частичному слипанию гидратных частиц (агломерации) с укрупнением капель водной фазы при разложении первичных гидратов на первом этапе нагревания (коалесценции). Во втором цикле укрупненные и частично коагулированные капли воды эмульсии кристаллизуются по эстафетному механизму, при котором замерзание одной капли приводит к замерзанию соседней капли.

При нагревании эмульсии, закристаллизованной в первом цикле, на ДСК-термограмме зафиксирован единственный пик разложения гидрата природного газа, а во втором цикле – два эндотермических сигнала: плавления фазы льда и разложения гидрата (рис. 2), причем площадь сигнала разложения гидратов в первом цикле больше, чем во втором.

Таким образом, установлено, что в первом цикле охлаждения водная фаза эмульсий полностью превращается в гидрат природного газа, а в последующем цикле образуется меньшее количество вторичных гидратов природного газа и лед.

В табл. 2 приведены температуры и энтальпии фазовых переходов в эмульсиях нефти в первом и во втором циклах гидратообразования.

Учитывая, что значения энтальпий плавления пропорциональны количеству гидрата в эмульсии, установлено, что вторичных гидратов образуется в $3,8$ раза меньше количество, чем первичных.

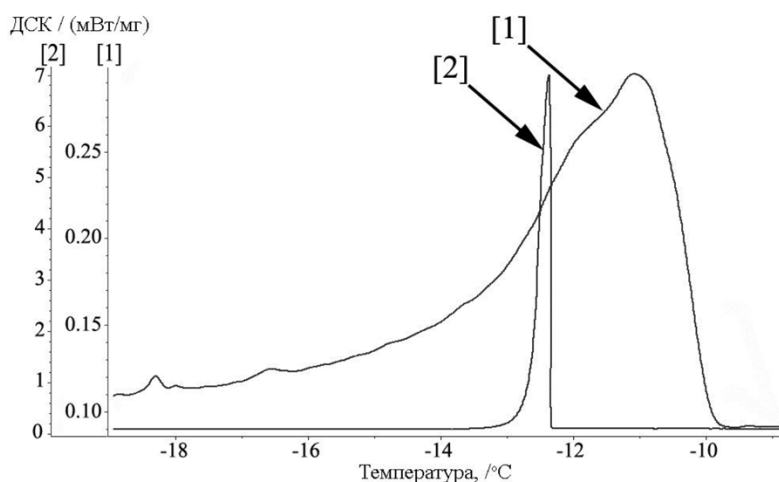


Рис. 1. ДСК-термограммы охлаждения образца эмульсии нефти в присутствии природного газа:
1 – в первом цикле, 2 – во втором цикле

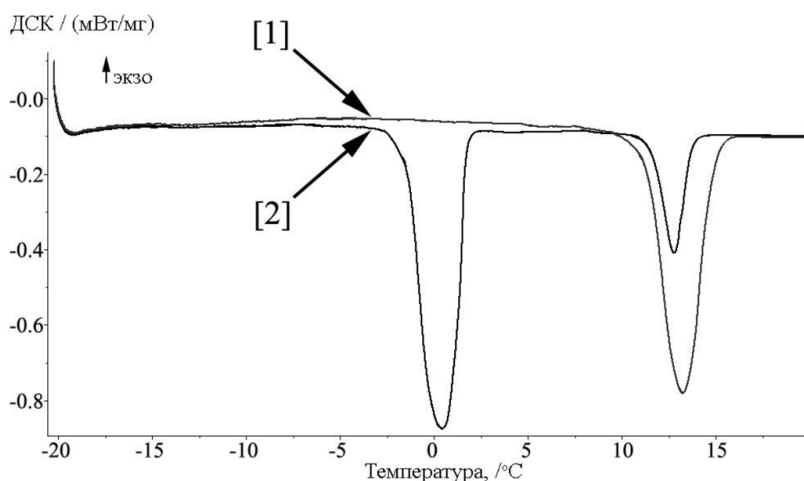


Рис. 2. ДСК-термограммы нагревания образца эмульсии нефти в присутствии природного газа:
1 – в первом цикле, 2 – во втором цикле

Таблица 2

Температуры и энтальпии фазовых переходов на ДСК-термограммах в образцах эмульсий в первом и во втором циклах

Пик	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
Цикл 1		
Кристаллизация	-9,1	33,6
Плавление гидрата	11,6	-97,3
Цикл 2		
Кристаллизация	-12,4	90,7
Плавление льда	-1,5	-105,1
Плавление гидрата	11,4	-25,2

Установлено, что температуры плавления гидратов в первом и во втором циклах нагревания имеют близкие значения,

и, таким образом, первичные и вторичные гидраты природного газа, образуемые в эмульсии нефти, имеют практически одинаковый состав.

На основании ДСК-сигналов фазовых переходов в первом и во втором циклах нагревания и охлаждения были получены кривые степеней кристаллизации водной фазы эмульсий и плавления гидратов природного газа (рис. 3).

Видно, что кристаллизация водной фазы эмульсии с образованием гидратов природного газа в первом цикле охлаждения в 10 раз длиннее, чем во втором (рис. 3, а). Показано, что первичные гидраты природного газа плавятся в 2 раза медленнее, чем вторичные (рис. 3, б).

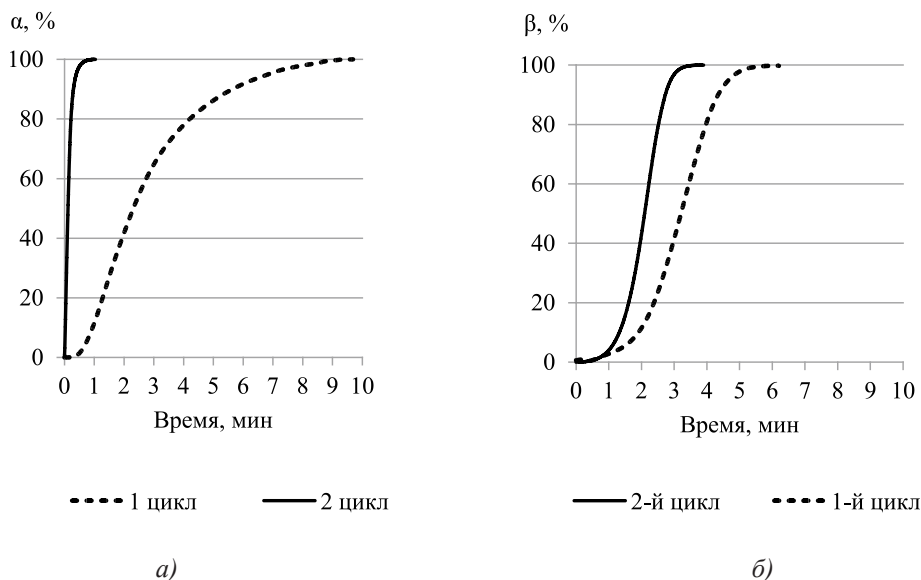


Рис. 3. Кривые степеней превращения в первом (1-й цикл) и во втором (2-й цикл) циклах процессов: а) кристаллизации водной фазы эмульсий в присутствии природного газа (α); б) плавления гидратов природного газа в эмульсии нефти (β)

В табл. 3 приведены значения кинетических параметров процессов образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти. Установлено, что процесс кристаллизации водной фазы эмульсий нефти с образованием гидратов протекает в кинетической области ($N > 1$), причем низкое значение показателя Аврами во втором цикле охлаждения обусловлено, вероятно, влиянием фактора диффузии газа-гидратообразователя к местам роста гидрата на поверхности капель водной фазы, вклад которого в N отсутствовал в первом цикле охлаждения эмульсии, насыщенной газом.

Таблица 3

Кинетические данные процесса кристаллизации водной фазы эмульсии нефти в присутствии природного газа и процесса плавления полученных гидратов природного газа в первом и во втором циклах

Цикл	N	K, мин ⁻¹	R ²
Кристаллизация			
1	1,9	1,6	0,992
2	1,3	5,5	0,999
Плавление			
1	3,0	0,75	0,993
2	3,5	1,50	0,986

Установлено, что скорость кристаллизации гидратов природного газа в первом цикле охлаждения эмульсии в 3,8 раза ниже

по сравнению со скоростью образования вторичных гидратов, что может быть следствием «эффекта памяти» водной фазы эмульсии и/или влиянием наноразмерных пузырьков газа-гидратообразователя [12], остающихся после разложения гидратов в первом цикле нагревания эмульсии.

Видно, что плавление гидратов как первичных, так и вторичных происходит также в кинетической области, однако разложение первичных гидратов происходит со скоростью в 2 раза медленнее, чем вторичных гидратов. Таким образом, устойчивость первичных гидратов природного газа, полученных в эмульсии нефти, выше, чем вторичных.

Установлено, что в результате образования/разложения вторичных гидратов природного газа эмульсия нефти частично разрушается и образуется непрерывная водная фаза (рис. 4).

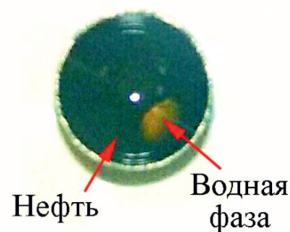


Рис. 4. Фотография образца эмульсии нефти в ДСК-тигле после второго цикла образования/разложения гидратов природного газа

Заклучение

Таким образом, проведены исследования процессов образования и разложения гидратов природного газа при циклическом охлаждении/нагревании обратной эмульсии нефти. Установлено, что образование первичных гидратов в эмульсиях нефти происходит по «микрореакторному» пути, а вторичных гидратов – по «эстафетному» механизму. Установлено, что образование и разложение гидратов природного газа в эмульсионной среде происходят в кинетической области. Показано, что первичные гидраты, образованные в обратных эмульсиях нефти, в два раза устойчивее вторичных. Показано, что при циклическом охлаждении/нагревании в присутствии природного газа происходит разрушение эмульсий нефти.

Работа выполнена в рамках Госзаказа № 0377-2016-003.

Список литературы

1. Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases: 2nd Ed. N.Y.: CRC Press, 1998. 705 p.
2. White M., McGrail P. Designing a Pilot-Scale Experiment for the Production of Natural Gas Hydrates and Sequestration of CO₂ in Class 1 Hydrate Accumulations. *Energy Procedia*. 2009. Vol. 1. No. 1. P. 3099–3106. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.02.090.
3. Zhen-guo Zhang, Yu Wang, Lian-feng Gao, Ying Zhang, Chang-shui Liu. Marine Gas Hydrates: Future Energy or Environmental Killer? *Energy Procedia*. 2012. Vol. 16. P. 933–938. DOI: 10.1016/j.egypro.2012.01.149.
4. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промысловой обработки газа и нефти. М.: ВНИИГаз, 1990. 236 с.
5. Stoporev A.S., Manakov A. Yu., Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Altunina L.K., Strelets L.A. Nucleation of Methane Hydrate in Water-in-Oil Emulsions: Role of the Phase Boundary. *Energy Fuels*. 2016. Vol. 30. No. 5. P. 3735–3741. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02279.
6. Stoporev A.S., Manakov A.Y. Effective Self-Preservation of Methane Hydrate Particles in Crude Oils. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*. 2013. Vol. 7. No. 6. P. 371–374. DOI: 10.5281/zenodo.1080934.
7. Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C. DSC Measurements and Modelling of the Kinetics of Methane Hydrate Formation in Water-in-Oil Emulsion. *Chemical Engineering Science*, 2009. Vol. 64. No. 9. P. 2020–2026. DOI: 10.1016/j.ces.2009.01.028.
8. Шиц Е.Ю., Корякина В.В., Иванова И.К., Семенов М.Е. Исследования кинетики и механизма роста гидратов природного газа в эмульсиях «вода-в-асфальтосмолопарафиновых отложениях (АСПО)» и «вода-в-нефти» // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. № 3. С. 295–304. DOI: 10.15372/KhUR20180305.
9. Lachance J.W., Sloan E.D., Koh C.A. Effect of Hydrate Formation/Dissociation on Emulsion Stability using DSC and Visual Techniques. *Chemical Engineering Science*. 2008. Vol. 63. P. 3942–3947. DOI: 10.1016/j.ces.2008.04.049.
10. Ajayi T. Advanced Reservoir Modeling and Fluid Flow Studies of Natural Gas Production from the Hydrate Reservoirs of the Alaska North Slope. 2016. Graduate Theses, Dissertations, and Problem Reports. 5038. 178 p. DOI: 10.33915/etd.5038.
11. Zheng H., Huang Q., Wang W., Long Z., Kusalik P. G. Induction Time of Hydrate Formation in Water-in-Oil Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. No. 29. P. 8330–8339. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01332.
12. Uchida T., Yamazaki K., Gohara K. Gas nanobubbles as nucleation acceleration in the gas-hydrate memory effect. *Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120. No. 47. P. 26620–26629. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07995.