

## ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ И ЗАМЕРЗАНИЕ ЛЬДА В ЭМУЛЬСИЯХ ВОДЫ В ОБРАЗЦАХ НЕФТИ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ БИОДЕГРАДАЦИИ

А.С. Стопорев<sup>1</sup>, Л.И. Сваровская<sup>2</sup>, А.П. Семенов<sup>3</sup>, Л.А. Стрелец<sup>2</sup>,  
Л.К. Алтунина<sup>2</sup>, А.Ю. Манаков<sup>1</sup>

1 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

2 – Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

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

e-mail: stopor89@niic.nsc.ru

### Введение

Газовые гидраты – это соединения включения, в которых каркас хозяина образован водородносвязанными молекулами воды, а гостевые компоненты заполняют полости этого каркаса [1]. Природные скопления газовых гидратов рассматриваются как перспективный источник углеводородов [2], преимущественно метана. Значительный прикладной и научный интерес представляет предотвращение гидратообразования при добыче и транспортировке многофазных потоков нефть – газ – вода/рассол [3]. Образование гидрата здесь происходит при реакции растворенного в нефти попутного нефтяного газа с эмульгированной в нефти водой [3]. Изучению процессов нуклеации и роста гидратов и льда в эмульсиях воды в жидких углеводородах посвящено большое количество работ [4–9].

Для исследования нуклеации и начальных стадий роста гидратных частиц в нефтяных дисперсных системах успешно используются методы термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии [7–9]. Образование гидрата проявляется здесь как интенсивный асимметричный тепловой эффект с быстрым ростом температуры на переднем фронте и относительно медленным спадом на заднем. Согласно [9, 10], такая форма тепловых эффектов связана с протеканием в образце процесса вторичной (эстафетной) нуклеации гидратов. При этом нуклеация гидрата/льда на одной из капель эмульсии приводит к быстрому покрытию этой капли гидратом или к полному замерзанию. Некоторые из кристаллов твердой фазы выдавливаются в дисперсионную среду и касаются соседних жидких капель, приводя к их быстрой кристаллизации. Далее процесс повторяется.

Известно, что состав добываемой сырой нефти может влиять на гидратообразование и формирование в этой нефти гидратных пробок [11]. Биодegradация нефти представляет собой процесс ферментативного окисления нефтей микроорганизмами, сопровождающийся

выборочным потреблением отдельных компонентов нефти и накоплением в ней метаболитов. При этом состав кислотных компонентов в нефтях с высоким и низким уровнем биодegradации может существенно различаться [11]. Было обнаружено, что уровень биодegradации нефти обуславливает её склонность к образованию газогидратных пробок [12]. В данной работе мы представляем первые результаты сравнительных исследований гидрато- и льдообразования в образцах как исходной нефти, так и подвергшейся биодegradации.

### **Постановка эксперимента**

Для проведения экспериментов использовались метан (99.98%), дистиллированная вода, исходная сырая нефть (ИН) Ханты-Мансийского месторождения и образец этой нефти, подвергшийся биодegradации в течении 30 суток (БН). Некоторые свойства нефтей приведены в табл. 1. Перед использованием нефть выдерживалась при 80°C в течение 6 часов и фильтровалась от механических примесей. ИК-спектры образцов нефтей исследовались на приборе Nicolet 5700 Thermo Nicolet Co., US (разрешение 4 см<sup>-1</sup>) с использованием стандартных методик. Анализ полученных спектров в области 2000 – 400 см<sup>-1</sup> проводился по методикам [13]. В экспериментах по изучению нуклеации гидрата метана и льда использовались эмульсии воды в нефти с содержанием воды 50 мас.%. Эмульсии готовили при перемешивании миксером (800 об/мин) взвешенных количеств воды и нефти при комнатной температуре в течение 20 мин. Эмульсии были стабильны в течение длительного времени (месяцы).

Принципиальная схема установки для исследования процессов образования гидрата метана из эмульсий воды в нефтях рассмотрена в работах [8, 9]. Образцы эмульсий массой  $0.9004 \pm 0.0004$  г помещались во фторопластовые ячейки (толщина слоя 10 мм). В образцы вводилась хромель-алюмелевая термопара, и держатель образца помещался в аппарат высокого давления. Аппарат промывали метаном, устанавливали рабочее давление 15 МПа и 12–15 часов насыщали образец газом. Давление измерялось тензметрическим датчиком. Далее погружали аппарат высокого давления в термостат и подвергали циклу охлаждения – нагрева (+20°C → -15°C → +20°C) со скоростью 0.14 °C/мин. Температуру образца и давление в аппарате регистрировали как функцию времени. Образование гидрата и льда в каждой из ячеек регистрировали по скачкам температуры. Ошибки измерения температуры и давления составляли  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  и  $\pm 0.25\%$  от измеряемой величины.

Таблица 1

**Свойства исходной нефти (ИН) и подвергнутого биодеградации образца (БН)**

Нефть	Содержание, мас.%					Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мПа*с	Температура потери текучести, °С	Диаметр капель воды в эмульсии, мкм
	НУ <sup>1</sup>	АУ <sup>2</sup>	С <sup>3</sup>	А <sup>4</sup>	К <sup>6</sup>				
ИН	68.7	7.8	6.9	4.8	0.7	0.846	10.64	1.2	14±6
БН	60.2	16.3	8.1	4.4	1.0	0.866	23.38	-	8±6

<sup>1</sup> НУ – алканы; <sup>2</sup> АУ – арены; <sup>3</sup> С – смолы; <sup>4</sup> А – асфальтены; <sup>6</sup> К – кислоты

Процесс биодеградации ИН в водной фазе осуществляли в лабораторных условиях ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов, принадлежащих к родам: *Bacillus* (3 вида), *Rhodococcus*, *Dietzia*, *Nocardia*, *Pseudomonas* (+20°С, перемешивание на магнитной мешалке при 250 об/мин в течение 30 суток). 150 г нефти помещали в колбу, содержащую 1 л минеральной среды с рН 7.0–7.2. Состав среды, г/л: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 0.1, MgSO<sub>4</sub> – 0.2, MnSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O – 0.02, КН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> – 0.5, Na<sub>2</sub>НРO<sub>4</sub> – 0.7, СаСl<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O – 0.01, NH<sub>4</sub>Cl – 2.0, NaCl – 2.0. Для осуществления биодеструктивных процессов в культуральную среду с нефтью вносили 1.0 г сырой биомассы, что составляло 0.67 % от массы нефти. Микроорганизмы были выделены и размножены из выбранной для экспериментов нефти.

**Результаты и обсуждение**

Исследования проводились с эмульсиями воды в нативной и биодеградированной нефтях (ЭИН и ЭБН соответственно). Для каждой из эмульсий было проведено по 24 эксперимента, причем каждый раз бралась свежая порция эмульсии. Типичные термические кривые, полученные в этих экспериментах, приведены на рис. 1. Количество наблюдавшихся термических эффектов на стадии охлаждения и нагрева образцов показано в табл. 2.

Таблица 2

**Тепловые эффекты, зафиксированные в проведенных экспериментах**

ЭИН			ЭБН		
экзо <sup>1</sup>	эндо (1) <sup>2</sup>	эндо (2) <sup>3</sup>	экзо <sup>1</sup>	эндо (1) <sup>2</sup>	эндо (2) <sup>3</sup>
0	13	0	38 <sup>4</sup>	24	5

<sup>1</sup> количество экзотермических эффектов; <sup>2</sup> эндотермические эффекты (плавление льда, около 0 °С); <sup>3</sup> эндотермические эффекты (разложение гидрата, ~16°С); <sup>4</sup> 7 эффектов с амплитудой 7–10 °С; 8 эффектов с амплитудой 2–5 °С; 17 эффектов с амплитудой 0.5–2 °С; 6 эффектов с амплитудой <0.5°С.

В случае ЭИН на стадии охлаждения не было зарегистрировано ни одного эффекта, который можно было бы отнести к разложению образовавшегося гидрата, т.е. в заметных

количества гидрат не образовывался. На стадии нагревания эндотермические эффекты соответствующие плавлению льда, были зарегистрированы в 13 экспериментах. В экспериментах с ЭБН на стадии охлаждения в каждом эксперименте проявлялось от одного до трех экзотермических эффектов. Амплитуды данных эффектов представлены в табл. 2. Во всех случаях их форма была асимметричной и аналогичной наблюдаемой нами ранее [9]. При нагревании образцов всегда регистрировались эндотермические эффекты, соответствующие плавлению льда. Эффекты, которые можно отнести к разложению гидрата метана, были зарегистрированы только в пяти экспериментах (~21% случаев). Таким образом, в ЭБН вероятность образования льда и гидрата оказалась больше, нежели в ЭИН, причем их образование в ЭБН могло происходить в ходе нескольких событий, проявляющихся на термической кривой. К сожалению, в отличие от работ [8, 9], корреляции между величиной эффекта и типом образовавшейся фазы (лед или гидрат) здесь не обнаружено, поэтому образование льда и гидрата в данной работе будет обсуждаться совместно.

Таблица 3

### Характеристики ИК-Фурье спектров изучаемых нефтей

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Соответствующие функциональные группы	Оптическая плотность	
		ИН	БН
1600	C=C (ароматические УВ)	0.051	0.052
1665	деформац. колебания ароматического кольца	0.013	0.019
1710-1696	C=O (кислоты, кетоны, эфиры)	0.012	0.018
722	Длинноцепочные n-алканы	0.111	0.095
1465-1460	CH <sub>2</sub> метиленовая группав составе различных УВ	0.729	0.622
1380-1377	CH <sub>3</sub> метильные группы	0.380	0.315

Изменения в составе нефти при биодеградации анализировалось методом инфракрасной спектроскопии (рис. 2). Образцы нефти имеют сходные ИК-спектры. В табл. 3 приведена оптическая плотность, соответствующая полосам поглощения наиболее интересных функциональных групп исследуемых образцов. По данным химического анализа (табл. 1) и ИК спектрометрии (рис. 2, табл. 3) наиболее значимые изменения в составе образца БН по сравнению с ИН связаны с накоплением кислородсодержащих продуктов биодеструкции и ароматических углеводородов, а также некоторым увеличением содержания смол. Отметим, что согласно литературным данным кислородсодержащие продукты биодеструкции нефтей обладают свойствами ПАВ [11, 12].

Как указывалось выше, экзотермические эффекты с быстро растущим передним и медленно спадающим задним фронтом свидетельствуют о протекании в образце

вторичной (эстафетной) нуклеации [9]. Появление таких эффектов было зарегистрировано в экспериментах с ЭБН. В случае ЭИН происходил только процесс «скрытой» кристаллизации льда, не проявляющийся на термических кривых. Таким образом, для исследованной нефти увеличение степени биодegradации способствует (1) протеканию процесса вторичной нуклеации в соответствующих эмульсиях и (2) образованию в системе гидрата метана. Отметим, что в проводившихся по той же методике экспериментах с другими нефтями [8, 9] гидрат образовывался в подавляющем большинстве случаев. Наиболее вероятными причинами, по которым вторичная нуклеация реализуется только в образцах ЭБН, могут быть: (1) снижение механической прочности среды, разделяющей водные капли в эмульсии, и (2) изменение морфологии роста гидратных кристаллов. И то и другое может быть связано с появлением в системе кислородсодержащих соединений, обладающих свойствами ПАВ, в частности, карбоновых кислот. Действительно, адсорбция молекул ПАВ на поверхности гидрата способна снижать механическую прочность адсорбционных оболочек из тяжелых компонентов нефти на каплях воды и изменять морфологию растущего кристалла, в частности, блокировать рост некоторых граней [14]. Можно также предположить, что внедрение молекул ПАВ в адсорбционные оболочки способствует формированию на границе нефть – вода гидрофильных участков, которые могут выступать в качестве центров нуклеации гидратов, что в наших экспериментах способствовало увеличению вероятности образования гидрата в системе.

### **Заключение**

В данной работе исследовано влияние степени биодegradации нефти на нуклеацию гидратов в водных эмульсиях, приготовленных на основе исходной нефти и образца той же нефти, подвергнутой биодegradации в течение 30 суток. Показано, что появление в нефти продуктов биодegradации (вероятнее всего карбоновых кислот) приводит к более легкому протеканию процесса вторичной нуклеации гидрата и льда в эмульсии и несколько увеличивает вероятность нуклеации гидрата.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-17-01085).*

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3<sup>rd</sup> edition. London, New-York: CRC Press, Boca Rator, 2008. 731 p.*

2. *Chong Z.R., Yang S.H.B., Babu P., Linga P., Li X.S.* Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges // *Appl. Energy*. 2016. Vol. 162. P. 1633–1652.
3. *Sloan E.D.* Hydrate engineering / Ed. by J.B. Bloys. Richardson, Texas, 2000. Vol. 21. 89 p.
4. *Talatori S., Barth T.* Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2012. Vol. 80. P. 32–40.
5. *Turner D.J., Miller K.T., Sloan E.D.* Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions // *Chem. Eng. Science*. 2009. Vol. 64. P. 3996–4004.
6. *Weng L., Tessier S.N., Smith K., Edd J.F., Stott S.L., Toner M.* Bacterial Ice Nucleation in Monodisperse D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O-in-Oil Emulsions // *Langmuir*. 2016. Vol. 32(36). P. 9229–9236.
7. *Davies S.R., Hester K.C., Lachance J.W., Koh C.A., Sloan E.D.* Studies of hydrate nucleation with high pressure differential scanning calorimetry // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64. P. 370–375.
8. *Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Strelets L.A., Kosyakov V.I.* Nucleation rates of methane hydrate from water in oil emulsions // *Can. J. Chem.* 2015. Vol. 93(8). P. 882–887.
9. *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(5). P. 3735–3741.
10. *Melikhov I.V., Pamiatnikh A.* Dendrite relay crystallization of the dispersed melt // *J. Cryst. Growth*. 1990. Vol. 102(4). P. 885–890.
11. *Bergflødt L.* Influence of crude oil based surface active components and synthetic surfactants on gas hydrate behaviour. Ph.D. Thesis. University of Bergen, Bergen, Norway, 2001.
12. *Genov G., Nodland E., Skaare B., Barth T.* Comparison of biodegradation level and gas hydrate plugging potential of crude oils using FT-IR spectroscopy and multi-component analysis // *Org. Geochemistry*. 2008. Vol. 39(8). P. 1229–1234.
13. *Калугина Н.П.* Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана) / Под ред. Е.А. Глебовской. – Ашхабад: Ылым. 1986. 156 с.

14. *Hayama H., Mitarai M., Mori H., Verrett J., Servio P., Ohmura R.* Surfactant Effects on Crystal Growth Dynamics and Crystal Morphology of Methane Hydrate Formed at Gas/Liquid Interface // *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16(10). P. 6084–6088.

ПРИЛОЖЕНИЕ

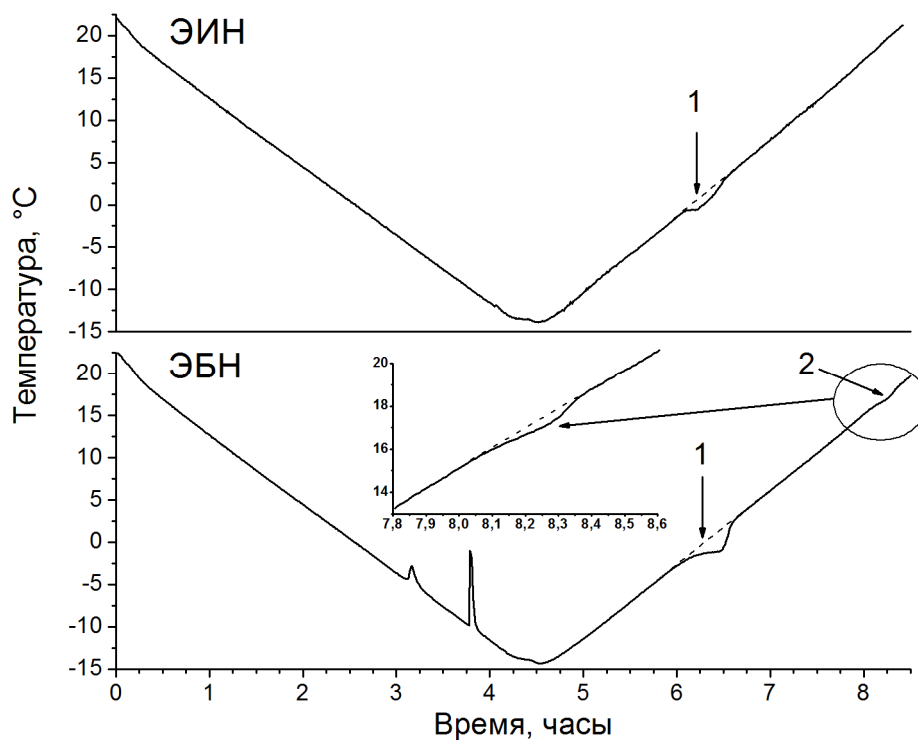


Рис. 1. Типичные термические кривые, полученные в наших экспериментах с эмульсиями воды в исходной нефти (ЭИН) и в нефти, подвергшейся биодegradации в течение 30 суток (ЭБН);

1 – эндотермические эффекты плавления льда; 2 – эндотермический эффект разложения гидрата



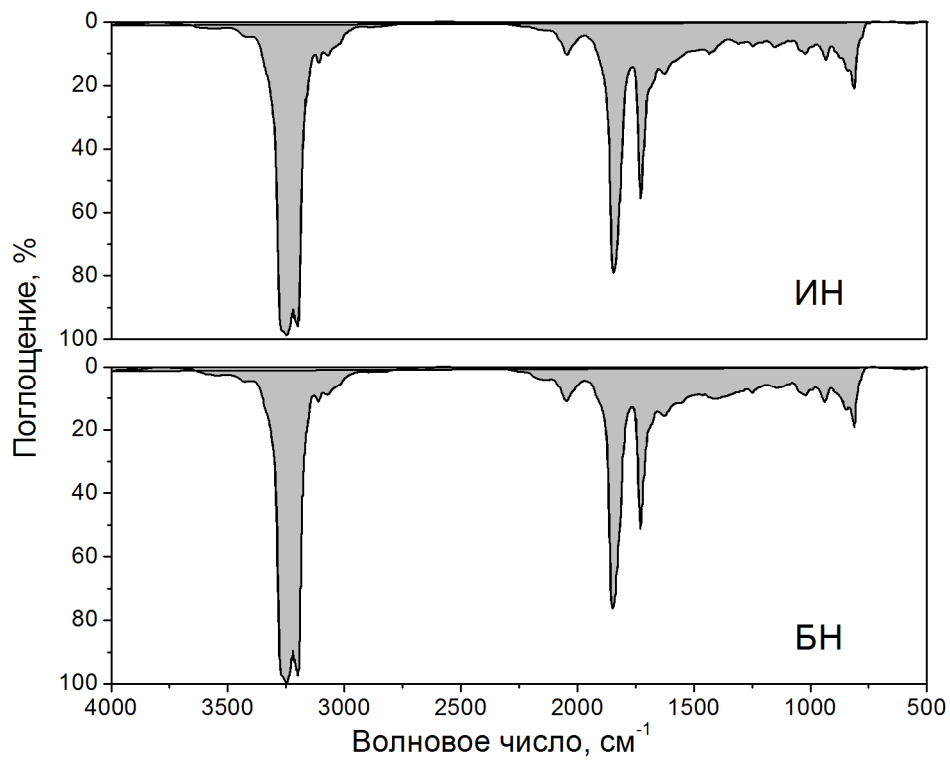


Рис. 2. ИК-Фурье спектры исходной нефти (ИН) и той же нефти, подвергшейся биодegradации в течение 30 суток (БН)