

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ БИОДЕГРАДАЦИИ НЕФТИ НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИДРАТА МЕТАНА И ЛЬДА В ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

© А. С. Стопорев<sup>1,2,3</sup>, Л. И. Сваровская<sup>4</sup>, А. П. Семенов<sup>3</sup>,  
Л. А. Стрелец<sup>4</sup>, Л. К. Алтунина<sup>4</sup>, А. Ю. Манаков<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет

<sup>3</sup> Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И. М. Губкина, Москва

<sup>4</sup> Институт химии нефти СО РАН, Томск

\* E-mail: manakov@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 31 августа 2018 г.

После доработки 15 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

*Для изучения влияния окисленных компонентов нефти на процессы нуклеации и роста газовых гидратов исследована нуклеация гидрата метана и льда в 50 мас%-ных эмульсиях воды в нативной нефти и двух образцах той же нефти, подвергнутой биodeградации в течение 30 и 60 сут (образцы N, B30 и B60 соответственно). В ходе измерений образцы охлаждались до  $-15^{\circ}\text{C}$  с постоянной скоростью  $0.14$  град·мин<sup>-1</sup> и затем нагревались до исходной температуры. Начальное давление метана в системе составляло 15 МПа при  $20^{\circ}\text{C}$ . При этом фиксировались температуры появления тепловых эффектов, соответствующих образованию гидрата/льда и их плавления. В случае эмульсии N на стадии охлаждения экзотермические эффекты не проявлялись. На стадии нагрева эндотермические эффекты таяния льда были обнаружены в половине образцов. Эффектов, соответствующих разложению гидрата, не наблюдалось. В экспериментах с образцами B30 образование гидрата и льда проявлялось в виде интенсивных экзотермических эффектов. Лед образовался во всех экспериментах, а гидрат — только в 21% образцов. Наконец, в экспериментах с B60 лед и гидрат образовались соответственно в 54 и 13% случаев. Их образование проявилось в виде слабых экзотермических эффектов на стадии охлаждения. Таким образом, было продемонстрировано влияние уровня биodeградации образцов нефти на нуклеацию гидрата метана и льда в эмульсиях, полученных на основе этих образцов.*

Ключевые слова: газовый гидрат, лед, нуклеация, нефть, биodeградация.

DOI: 10.1134/S0044461819020130

Газовые гидраты — это соединения включения, в которых каркас хозяина образован молекулами воды, связанными между собой водородными связями, а гостевые компоненты (газы либо легколетучие жидкости) заполняют имеющиеся в этом каркасе полости [1]. В настоящее время природные скопления гидратов рассматриваются как перспективный источник углеводородов [2]. Значительный прикладной и научный интерес представляют вопросы предотвращения гидратообразования при добыче и транспортировке природного газа и в многофазных потоках нефть–газ–

вода/рассол [3–5]. Согласно наиболее распространенной модели, образование гидрата в многофазных потоках происходит при реакции растворенного в нефти попутного нефтяного газа с эмульгированной водой [3–5]. Вначале на каплях воды происходит относительно быстрое образование гидратных оболочек, после чего наблюдается более медленный процесс прорастания гидрата внутрь капли.

В настоящее время активно изучаются процессы нуклеации и роста кристаллов гидратов и льда в эмульсиях воды в углеводородах [6–14], среди прочих

используются и термические методы. Так, в работе [15] нуклеация гидратов метана и ксенона в 30 мас% эмульсии воды в нефти происходила при переохлаждении около 30°C. Авторы наблюдали появление асимметричных экзотермических эффектов с быстрым ростом температуры на переднем фронте и медленным спадом на заднем. Сходные формы тепловых эффектов наблюдались и в наших недавних работах [16–18] (рис. 1). Представленная на рис. 1 форма тепловых эффектов была интерпретирована как результат протекания в образце процесса вторичной (эстафетной) нуклеации гидратов [18–20]. В этом случае нуклеация гидрата/льда на одной из капель эмульсии приводит к быстрому покрытию этой капли гидратом либо ее полному замерзанию соответственно. Некоторые из кристаллитов при этом выдавливаются в объем дисперсионной среды, касаются соседних капель эмульсии и инициируют процесс гидрато- либо льдообразования в них. Таким образом, событие нуклеации в одной из капель эмульсии приводит к быстрому образованию твердой фазы (гидрата или льда) в некоторой области эмульсии. Согласно данным [21] при переохлаждении 20°C скорость роста гидратной пленки может достигать  $1 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ , т. е. для капель микрометрового размера полное зарастание может произойти за доли секунды — процесс действительно быстрый. За счет тепла, выделяющегося при гидратообразовании/замерзании льда, температура образца повышается. На термической кривой эта стадия фиксируется именно как быстрый рост температуры образца. В ходе дальнейших процессов прорастания гидрата в центр капли выделение тепла происходит

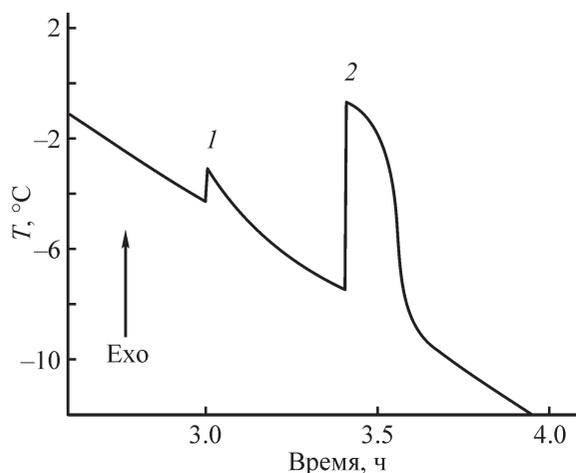


Рис. 1. Типичная форма тепловых эффектов, наблюдаемых в работе [17].

1 — образование гидрата метана, 2 — замерзание льда. Эксперимент выполнялся при давлении метана 12 МПа.

медленнее, преобладающим становится рассеяние тепла через держатель образца. На термической кривой это проявляется в виде относительно медленного спада температуры. Протекание вторичной нуклеации невозможно при малом содержании воды в эмульсиях, неблагоприятных механических свойствах дисперсионной среды и т. д. [22]. В этом случае вероятность образования гидрата для каждой из капель описывается нормальным распределением, а экзотермические тепловые эффекты замерзания имеют форму гауссиана. Процессы гидратообразования и замерзания воды в эмульсиях сходны, однако последние более изучены [23, 24]. Для них показано наличие «скрытого» (не отражающегося на термической кривой) процесса образования твердой фазы [25]. При этом образование твердой фазы в разных каплях растянуто по времени и не приводит к формированию выраженного термического сигнала, а массовая кристаллизация капель воды чаще всего наступает вблизи температуры гомогенной нуклеации. Наличие такого эффекта можно предполагать не только для замерзания воды, но и для образования гидрата.

Известно, что некоторые компоненты нефтей могут адсорбироваться на поверхности гидратных частиц и замедлять зародышеобразование гидратной фазы (кинетические ингибиторы гидратообразования, КИ) либо предотвращать слипание гидратных частиц между собой (антиагломеранты, АА) [26, 27]. Эти природные вещества по эффективности могут быть сравнимы со своими синтетическими аналогами [4, 28–30]. Так, в работе [31] продемонстрировано снижение температуры нуклеации гидрата при наличии в реакционной системе нефтей, при этом их активность в качестве КИ варьировалась в зависимости от вида и количества добавленной нефти. Отметим, что данные о возможной активности нефтей в качестве КИ и АА получены относительно недавно, хотя вопрос о влиянии состава нефти на стабильность нефтяных дисперсных систем изучается длительное время [32]. Известно, что кислотные компоненты нефти обладают свойствами ПАВ и способны адсорбироваться как на поверхности гидратных частиц, так и на стенках трубопроводов, что уменьшает адгезию гидратных частиц между собой и их налипание на стенки трубопровода — предотвращает образование гидратной пробки [33]. Процессы биodeградации ведут к окислению углеводородов, повышают содержание в нефти кислотных компонентов, изменяют ее вязкость и эмульгирующую способность. Биodeградация нефти представляет собой процесс ферментативного окисления нефтей микроорганизмами. Данный процесс изменяет состав нефти за счет выборочного потре-

бления микроорганизмами отдельных компонентов нефти и накопления метаболитов нативной микрофлоры нефти. Известно, что кислотные компоненты биодegradированных нефтей в значительной степени представляют собой алифатические карбоновые кислоты, тогда как небидegradированные — различные производные фенолов [34]. Было обнаружено, что уровень биодegradации нефти связан с ее склонностью к образованию газогидратных пробок [35] и с количеством адсорбирующихся на гидрате полярных веществ [30]. Таким образом, степень биодegradации нефтей может оказывать значительное влияние на поведение гидратных суспензий в этих нефтях. Для изучения влияния окисленных компонентов нефти на процессы роста и нуклеации газовых гидратов целесообразно проводить эксперименты с рядами нефтей, различающихся по содержанию интересующих нас окисленных компонентов, но максимально близких по составу и содержанию всех остальных компонентов. Среди природных нефтей подобрать такие ряды практически невозможно. В то же время наборы образцов одной и той же нефти, подвергнутой биодegradации в лабораторных условиях в течение различных промежутков времени, в максимально возможной степени приближены к таким рядам. Именно это и определило интерес к изучению процессов нуклеации и роста гидратов в биодegradированных нефтях. В данной работе представлены первые результаты сравнительных исследований гидрато- и льдообразования в серии образцов одной и той же нефти, имеющих различные степени биодegradации.

### Экспериментальная часть

В работе использовали метан (чистота выше 99.98%), дистиллированную воду, разгазированную

нефть Ханты-Мансийского месторождения (образец N) и два образца этой нефти, подвергнутых биодegradации в течение 30 и 60 сут (образцы В30 и В60 соответственно). Некоторые свойства этих образцов показаны в табл. 1. Перед использованием образцы нефти выдерживались при 80°C в течение 6 ч и фильтровались от механических примесей. Вязкость образцов определяли на реометре HAAKE RheoStress 600 при 20°C. ИК спектры образцов записывали в диапазоне 400–3100 см<sup>-1</sup> на приборе Nicolet 5700 с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Образцы нефти освобождали от эмульгированной воды методом центрифугирования при 1630g (3500 об·мин<sup>-1</sup>) в течение 30 мин. Во всех экспериментах использовали 50 мас%-ные эмульсии воды в нефти, которые готовили при перемешивании миксером (800 об·мин<sup>-1</sup>) 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 нуклеации гидратов в эмульсиях воды в нефтях описана в [16, 17]. Образцы эмульсий массой 0.9004 ± 0.0004 г (толщина слоя 10 мм) помещали во фторопластовые ячейки, вставлявшиеся в металлический блок. В каждый образец вводили хромель-алюмелевую термопару и блок с образцами помещали в аппарат высокого давления. Аппарат промывали метаном и устанавливали рабочее давление метана 15 МПа. Величину давления определяли по тензметрическому датчику, калиброванному относительно высокоточного манометра Бурдона. Затем проводили насыщение образцов метаном при комнатной температуре в течение порядка 15 ч. После этого погружали аппарат высокого давления в термостат при +20°C. Далее аппарат подвергали циклу охлаждения–нагрева (+20°C → -15°C → +20°C) с заданной скоростью

Таблица 1

Некоторые свойства исходной нефти N и биодegradированных образцов В30 и В60

Образец	Содержание,* мас%						Плотность, г·см <sup>-3</sup>	Вязкость, мПа·с	d,** мкм	S,*** м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>
	Sat	Ar	Res	Asp	Los	Ac				
N	68.7	7.8	6.9	4.8	9.9	0.7	0.846	10.64	14±6	0.154
В30	60.2	16.3	8.1	4.4	8.0	1.0	0.866	23.38	8±6	0.176
В60	54.5	25.5	9.3	7.0	3.7	1.2	0.881	31.88	3±2	0.608

\* Sat — насыщенные углеводороды, Ar — ароматические углеводороды, Res — смолы, Asp — асфальтены, Los — легкие углеводороды (до C<sub>6</sub>) и потери, Ac — кислоты.

\*\* d — средний размер капель воды в эмульсиях.

\*\*\* S — поверхность контакта вода–нефть в эмульсии, нормированная на 1 г эмульсии.

0.14 град·мин<sup>-1</sup>. Температура и давление в аппарате как функция времени фиксировались автоматически в течение всего эксперимента. Образование гидрата и льда в каждой из ячеек регистрировали по скачкам температуры. Ошибки измерения температуры и давления составляли  $\pm 0.2$  и  $\pm 0.25\%$  от измеряемой величины соответственно.

Процесс биодеградациии нефти осуществляли в лабораторных условиях ассоциацией микроорганизмов *Bacillus* (3 вида), *Rhodococcus*, *Dietzia*, *Nocardia*, *Pseudomonas*. Выделение ДНК проводилось с использованием ZR Soil Microbe DNA Kit. Навеску нефти (150 г) помещали в колбу, содержащую 1 л минеральной среды с pH 7.0–7.2. Для приготовления среды брались следующие количества солей (г·л<sup>-1</sup>): Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 0.1, MgSO<sub>4</sub> — 0.2, MnSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O — 0.02, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> — 0.5, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> — 0.7, CaCl<sub>2</sub>·6H<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 исходного образца нефти N. Бактерии принадлежат к углеводородокисляющей группе и способны полностью разрушать тонкую пленку нефти за 5 сут. Культивирование микроорганизмов в контакте с нефтью проводили при постоянной температуре 20°C и перемешивании на магнитной мешалке при 250 об·мин<sup>-1</sup>.

### Обсуждение результатов

В работе были использованы эмульсии воды в образцах N, B30 и B60. Полученные на основе этих нефтей эмульсии обозначены NE, BE30 и BE60 соответственно. Для каждой из эмульсий было проведено по 24 эксперимента, при этом для каждого из экспериментов бралась свежая порция эмульсии. Типичные термические кривые приведены на рис. 2. Количество наблюдаемых термических эффектов на стадии охлаждения и нагрева для каждой из эмульсий представлено в табл. 2. В случае эмульсии NE на стадии охлаждения не было зарегистрировано ни одного теплового эффекта. На стадии нагрева в 13 экспериментах были зарегистрированы эндотермические эффекты плавления льда. Соответствующих разложению гидрата тепловых эффектов не наблюдалось, т. е. в заметных количествах гидрат не образовывался.

В экспериментах с BE30 на стадии охлаждения в каждом эксперименте проявлялось от одного до трех экзотермических эффектов (табл. 2). Во всех случаях их форма была близка к изображенной на рис. 1. При нагревании образцов во всех экспери-

**Таблица 2**  
Термические эффекты в экспериментах с эмульсиями NE, BE30 и BE60

Эмульсия	Термический эффект*		
	exo	endo (1)	endo (2)
NE	0	13	0
BE30	38**	24	5
BE60	14***	13	3

\* exo — общее количество экзотермических эффектов, endo (1) — эндотермические эффекты плавления льда (0°C), endo (2) — эндотермические эффекты разложения гидрата (~16°C).

\*\* 7 эффектов с амплитудой 7–10°C, 8 эффектов с амплитудой 2–5°C, 17 эффектов с амплитудой 0.5–2°C, 6 эффектов с амплитудой менее 0.5°C.

\*\*\* 3 эффекта с амплитудой 1–2°C, 8 эффектов с амплитудой 0.5–1°C; 3 эффекта с амплитудой менее 0.5°C.

ментах регистрировались эндотермические эффекты плавления льда. Эффекты разложения гидрата метана были зарегистрированы только в пяти экспериментах. Таким образом, в эмульсии BE30 вероятность образования льда и гидрата оказалась больше, чем в NE, причем их образование в BE30 могло происходить в ходе нескольких последовательных событий, проявляющихся на термической кривой. В отличие от работ [16–18] корреляции между величиной эффекта и типом образовавшейся фазы (лед или гидрат) здесь не обнаружено, в связи с чем нет возможности определить, какие экзотермические эффекты относятся к образованию льда, а какие — гидрата. Из-за этого образование льда и гидрата в данной работе будет обсуждаться совместно.

В экспериментах с BE60 на стадии охлаждения слабые (иногда на пределе чувствительности методики, табл. 2) и размытые экзотермические эффекты наблюдались в 14 случаях. При нагревании образцов термические эффекты плавления льда фиксировались в 13 случаях, разложения гидрата — в 3. Эндотермические тепловые эффекты на стадии нагревания образцов в этой серии появлялись только в том случае, если на соответствующей кривой охлаждения имелись экзотермические эффекты. Можно отметить, что увеличение степени биодеградациии в данном случае привело к понижению (по сравнению с BE30) вероятности появления в образце как гидрата, так и льда. В образцах BE60 гидрат образовывался редко, тогда как в случае NE он вообще не образовывался.

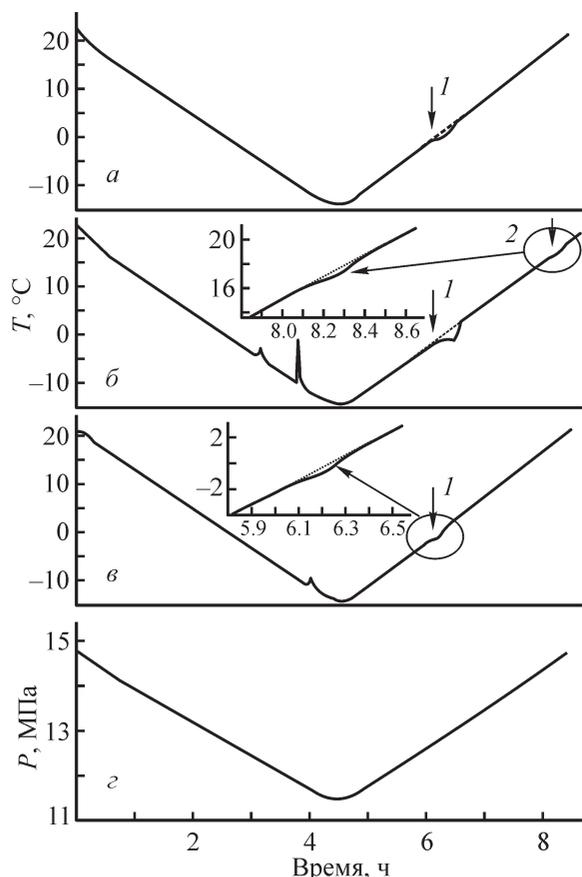


Рис. 2. Типичные термические кривые, полученные в экспериментах с образцами NE (а), VE30 (б) и VE60 (в). 1 — эндотермические эффекты плавления льда, 2 — эндотермические эффекты разложения гидрата. z — изменение давления в аппарате в ходе экспериментов.

ся. Вероятность образования льда в образцах NE и VE60 близка, однако в случае VE60 образование льда сопровождалось видимыми экзотермическими эффектами. Таким образом, вероятности образования льда и гидрата в эмульсиях воды в образцах одной и той же нефти с различной степенью биодegradации существенно различаются.

Для исследования происходивших при биодegradации изменений в составе нефти был использован метод ИК спектроскопии. Нефть содержит сотни индивидуальных соединений, каждое из которых дает свой вклад в суммарный спектр. Поэтому при анализе ИК спектров нефтей определяется только наличие и брутто-содержание в них функциональных групп ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  и т. д.), входящих в состав различных компонентов данной нефти [36, 37]. ИК спектры использованных образцов приведены на рис. 3. В табл. 3 приведена оптическая плотность полос поглощения наиболее интересных

функциональных групп исследуемых образцов нефти. Для образца VE60 оптическая плотность всех исследуемых функциональных групп нефти значительно выше, чем для N и VE30. Для VE60 группа карбонильных соединений  $\text{C}=\text{O}$  как накопленных кислородсодержащих продуктов метаболизма в 3–4 раза превышает этот показатель для N и VE30 (табл. 3). Накопление кислородсодержащих продуктов является наиболее значимым свидетельством протекающих деструктивных процессов. Характерным признаком деструкции углеводородов служат изменения оптической плотности в диапазонах, соответствующих ароматическим структурам ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ), метильным и метиленовым группам ( $1377$ ,  $1465$  и  $722 \text{ см}^{-1}$ ). Интерес представляет и область поглощения  $745\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ . В этой области неплоские колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  ароматических структур дают характерные полосы поглощения в зависимости от числа смежных несвязанных атомов водорода, мало зависящих от типа заместителей. Полоса  $745 \text{ см}^{-1}$  соответствует гомологам бензола с четырьмя смежными атомами водорода в кольце,  $815\text{--}812 \text{ см}^{-1}$  указывает на два смежных атома, а

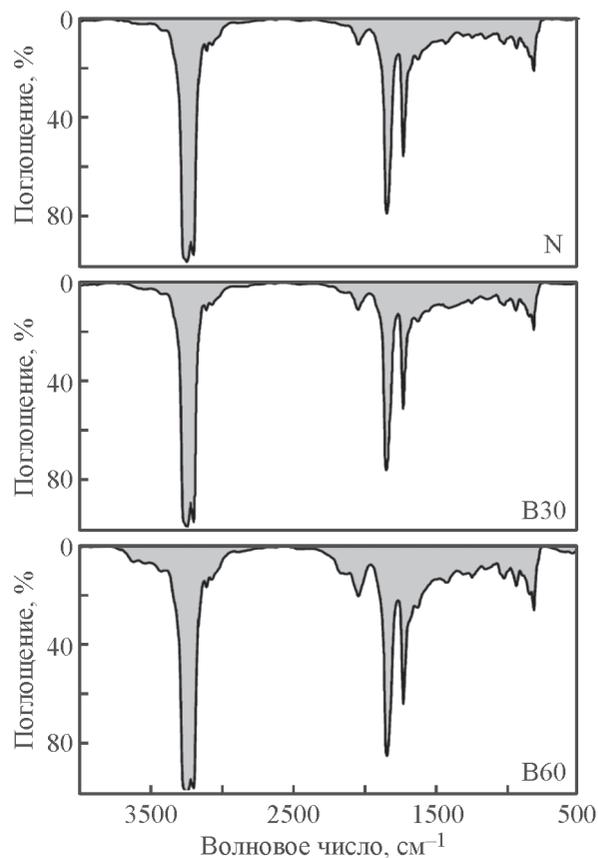


Рис. 3. ИК спектры исходной нефти N и биодegradированных образцов VE30 и VE60.

875–850 см<sup>-1</sup> — на один атом водорода в окружении прикрепленных к бензольному кольцу радикалов. Полосы достаточно интенсивны и определены во всех исследуемых образцах нефти, однако более значимые различия относительной интенсивности полос опять же отмечены для образца В60 (табл. 3). ИК спектрометрия позволяет наряду со структурно-групповым анализом нефти охарактеризовать и гетероатомные соединения. Во всех образцах нефти зафиксирована сульфоксидная группа с полосой поглощения 1033 см<sup>-1</sup>. В образце В60 содержание сульфоксидов увеличилось на 50% (табл. 3). Таким образом, по данным химического анализа (табл. 1) и ИК спектрометрии (рис. 3, табл. 3) наиболее значимые изменения в составе образцов В30 и В60 по сравнению с нативной нефтью связаны с накоплением кислородсодержащих продуктов биодеструкции, в частности кислотных компонентов (табл. 1), и ароматических углеводородов, а также некоторым увеличением содержания смол и асфальтенов (табл. 1). Отметим, что согласно литературным данным кислородсодержащие продукты биодеструкции нефтей обладают свойствами ПАВ [30, 33, 34].

Как отмечено выше, при образовании гидрата или замерзании воды в эмульсиях асимметричные тепловые эффекты с быстро растущим передним и медленно спадающим задним фронтом появляются как

результат протекания процесса вторичной нуклеации [18]. Благодаря наличию вторичной нуклеации общий тепловой эффект процесса становится достаточно большим для регистрации термическими методами. Появление таких экзотермических эффектов регистрировали в экспериментах с ВЕ30 и ВЕ60. В случаях, когда вторичная нуклеация по какой-то причине невозможна (низкая концентрация воды в эмульсии, высокая механическая прочность дисперсионной среды и т. д.), каждая из капель эмульсии выступает в качестве независимого микрореактора, кристаллизация твердой фазы в котором происходит независимо от других капель. Известно, что число капель, в которых находятся активные центры гетерогенной нуклеации, относительно мало [38]. Поэтому проявляющаяся на термических кривых массовая кристаллизация твердой фазы происходит в этом случае при температурах, близких к температуре гомогенной нуклеации соответствующей фазы. Некоторая часть воды кристаллизуется до момента массовой кристаллизации, но на термических кривых не проявляется («скрытая» кристаллизация). Именно такая возможность реализовывалась в экспериментах с НЕ. Эмульсии НЕ, ВЕ30 и ВЕ60 готовились одинаково, все эксперименты проводили в одинаковых условиях, т. е. различия в поведении образцов вызваны только различием в свойствах дисперсионных сред. Таким образом, для

Таблица 3

Выбранные оптические плотности в ИК спектрах нефти N и биодеградированных образцов В30 и В60

Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Отнесение	Оптическая плотность		
		N	В30	В60
1600	C=C (ароматические углеводороды)	0.051	0.052	0.100
1665	Деформационные колебания ароматического кольца	0.013	0.019	0.054
1710–1696	C=O (карбонильная группа: кислоты, кетоны, эфиры)	0.012	0.018	0.052
722	Длинноцепочные n-алканы	0.111	0.095	0.140
1465–1460	CH <sub>2</sub> метиленовая группа в составе различных углеводородов	0.729	0.622	0.827
1380–1377	CH <sub>3</sub> метильные группы	0.380	0.315	0.459
745	C=C монозамещенные производные бензола	0.079	0.065	0.097
812	Двухзамещенная ароматика	0.063	0.053	0.078
875–850	Изолированные циклогексановые кольца	0.040	0.042	0.062
975–960	Конденсированные нафтеновые соединения	0.036	0.031	0.043
1033–1030	Сульфоксидная группа	0.040	0.040	0.061

исследованной нефти увеличение степени биодegradации повышает вероятность протекания процесса вторичной нуклеации в соответствующих эмульсиях и вероятность образования в системе гидрата метана. Действительно, в экспериментах с NE гидрат не образовался ни разу, тогда как в экспериментах с BE30 и BE60 образование гидрата обнаруживалось в ~21 и ~13% случаев соответственно. В то же время в проведенных по той же методике экспериментах с другими нефтями [16, 17] гидрат образовался в подавляющем большинстве случаев.

Рассмотрим причины, по которым в эмульсии NE на основе нативной нефти вторичная нуклеация не реализуется, но оказывается возможной для образцов BE30 и BE60. Наиболее вероятными причинами, способствующими прорастанию кристаллов гидрата/льда между каплями эмульсии, могут быть: а) снижение механической прочности среды, разделяющей водные капли в эмульсии; б) 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. Известно, что капли воды в нефтяных эмульсиях покрыты адсорбционной оболочкой из тяжелых компонентов нефти (бронирующие оболочки), которая и обеспечивает устойчивость эмульсии [32]. Эти оболочки оказывают влияние и на нуклеацию гидратов [17]. Добавление ПАВ может снижать их механическую прочность, что делает возможным прорастание сквозь них кристаллов. К уменьшению прочности адсорбционных оболочек может приводить и увеличение содержания в нефти ароматических углеводородов, хорошо растворяющих смолы и асфальтены. В то же время адсорбция молекул ПАВ на поверхности гидрата способна изменять морфологию растущего кристалла, в частности, блокировать рост некоторых граней и приводить к преимущественному росту других [39]. Наблюдаемое для образца BE60 некоторое снижение возможности вторичной нуклеации по сравнению с образцом BE30 может быть связано с увеличением плотности, вязкости образца и накоплением микробной биомассы, которая выступила в качестве белкового компонента, уменьшающего проницаемость органической фазы для растущих кристаллов. Отметим, что ранее уже сообщалось о затрудненности роста гидратов в осадочных породах в присутствии микробных клеток [40]. Рассмотренные в этом абзаце причины, по всей вероятности, обуславливают отличие результатов, полученных на использованной в данной работе серии нефтей, от полученных ранее на других типах нефтей [16, 17].

## Выводы

В работе исследовано влияние степени биодegradации нефти на нуклеацию гидратов в водных эмульсиях, приготовленных на основе исходной нефти и образцов этой же нефти с разной степенью биодegradации. 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 первичной нуклеации гидрата.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 17-17-01085.

## Список литературы

- [1] Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd Ed. 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. // Appl. Energ. 2016. V. 162. P. 1633–1652.
- [3] Sloan E. D. Hydrate engineering. V. 21 / Ed. by J. B. Bloys. Richardson, Texas, 2000. 89 p.
- [4] Zerpa L. E., Salager J.-L., Koh C. A., Sloan E. D., Sum A. K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 188–197.
- [5] Aman Z. M., Koh C. A. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 1678–1690.
- [6] Talatori S., Barth T. // J. Petrol. Sci. Eng. 2012. V. 80. P. 32–40.
- [7] Greaves D., Boxall J., Mulligan J., Sloan E. D., Koh C. A. // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. N 18. P. 4570–4759.
- [8] Turner D. J., Miller K. T., Sloan E. D. // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. P. 3996–4004.
- [9] Prasad P. S. R., Chari V. D., Sharma D. V. S. G. K., Murthy S. R. // Fluid Phase Equilibr. 2012. V. 318. P. 110–114.
- [10] Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A., Mohammadi A. H., Rahmati-Abkenar M. // Chem. Eng. J. 2014. V. 237. P. 387–395.
- [11] Takahata M., Kashiwaya Y., Ishii K. // Mater. Trans. 2010. V. 51. P. 727–734.
- [12] Mu L., Li S., Ma Q. L., Zhang K., Sun C. Y., Chen G. J., Yang L. Y. // Fluid Phase Equilibr. 2014. V. 362. P. 28–34.
- [13] Lv X. F., Shi B. H., Wang Y., Tang Y. X., Wang L. Y., Gong J. // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP. 2015. V. 70. N 6. P. 1111–1124.
- [14] Weng L., Tessier S. N., Smith K., Edd J. F., Stott S. L., Toner M. // Langmuir. 2016. V. 32. N 36. P. 9229–9236.
- [15] Davies S. R., Hester K. C., Lachance J. W., Koh C. A., Sloan E. D. // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. P. 370–375.

- [16] Stoporev A. S., Manakov A. Y., Altunina L. K., Strelets L. A., Kosyakov V. I. // *Canad. J. Chem.* 2015. V. 93. N 8. P. 882–887.
- [17] Stoporev A. S., Manakov A. Y., Kosyakov V. I., Sheshtakov V. A., Altunina L. K., Strelets L. A. // *Energy & Fuels*. 2016. V. 30. N 5. P. 3735–3741.
- [18] Semenov M. E., Manakov A. Y., Shitz E. Y., Stoporev A. S., Altunina L. K., Strelets L. A., Misyura S. Y., Nakoryakov V. E. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. V. 119. P. 757–767.
- [19] Melikhov I. V., Pamiatnikh A. // *J. Cryst. Growth*. 1990. V. 102. N 4. P. 885–890.
- [20] Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. P. 2020–2026.
- [21] 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. V. 485. P. 54–68.
- [22] Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C., Rousseau L. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. V. 85. P. 361–368.
- [23] Dalmazzone C., Noik C., Clause D. // *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP*. 2009. V. 64. N 5. P. 543–555.
- [24] Clause D., Gomez F., Dalmazzone C., Noik C. // *J. Colloid. Interface Sci.* 2005. V. 287. P. 694–703.
- [25] Clause D., Wardhono E. Y., Lanoiselle J. L. // *Colloid. Surf. A*. 2014. V. 460. P. 519–526.
- [26] Høiland S., Askvik K. M., Fotland P., Alagic E., Barth T., Fadnes F. J. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 287. P. 217–225.
- [27] 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. 105 p.
- [28] Erstad K., Høiland S., Fotland P., Barth T. // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. P. 2213–2219.
- [29] Gao S. // *Energy & Fuels*. 2008. V. 22. P. 3150–3153.
- [30] Borgund A. E., Høiland S., Barth T., Fotland P., Askvik K. M. // *Appl. Geochem.* 2009. V. 24. P. 777–786.
- [31] Daraboina N., Pachitsas S., von Solms N. // *Fuel*. 2015. V. 148. P. 186–190.
- [32] Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics / Eds O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall). New York: Springer-Verlag, 2007. 549 p.
- [33] Aspenes G, Høiland S, Barth T, Askvik K. M. // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 333. N 2. P. 533–539.
- [34] Barth T., Høiland S., Fotland P., Askvik K. M., Pedersen B. S., Borgund A. E. // *Org. Geochem.* 2004. V. 35. N 11–12. P. 1513–1525.
- [35] Genov G., Nodland E., Skaare B. B., Barth T. // *Org. Geochem.* 2008. V. 39. N 8. P. 1229–1234.
- [36] Калугина Н. П. Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов / Под ред. Е. А. Глебовской. Ашхабад: Ылым, 1986. 156 с.
- [37] Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
- [38] Franks F. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2003. V. 361. N 1804. P. 557–574.
- [39] Hayama H., Mitarai M., Mori H., Verrett J., Servio P., Ohmura R. // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. N 10. P. 6084–6088.
- [40] Rogers R., Radich J., Xiong S. The multiple roles of microbes in the formation, dissociation and stability of seafloor gas hydrates: Proc. 7th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2011). Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011. Art. 358.