

Химия и технология топлив и масел

4(632) '2022

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4

Научно-технический журнал
Издается с 1956 года
Выходит один раз в два месяца

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-82547
Выдано 18 января 2022 г.
Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций

Издатель —
Международный центр науки и технологий
«ТУМА ГРУПП»

Издается в США фирмой
«Springer Science + Business Media, Inc.»

Английская версия включена в ведущие
мировые реферативные базы данных

Главный редактор
Б. П. Туманян – д.т.н., проф.

Редакционная коллегия
И. А. Арутюнов – д.т.н., проф.
С. Н. Волгин – д.т.н., проф.
И. Б. Грудников – д.т.н., проф.
И. П. Карлин – д.х.н., проф.
В. Л. Лашхи – д.т.н., проф.
А. Лукас – д.т.н., проф. (Польша)
А. М. Мазгаров – д.т.н., проф.
К. Б. Рудяк – д.т.н., проф.
Е. П. Серегин – д.т.н., проф.

Издается в Российском
государственном университете
нефти и газа им. И. М. Губкина

Включен в перечень изданий
Высшей аттестационной комиссии
Министерства образования
и науки РФ

Содержание

ТЕХНОЛОГИЯ

С. А. Антонов, А. И. Матвеева, И. А. Пронченков, Р. В. Бартко,
П. А. Никульшин, А. Ю. Киякова, А. В. Герасимов. 3
Особенности химического состава и свойств тяжелой
нафтено-ароматической нефти и варианты
ее квалифицированной переработки

Р. Ф. Юзмухаметова, О. И. Шмелькова, Р. Э. Болдушевский,
Ю. А. Хамзин, А. А. Шипицына, С. А. Антонов, П. А. Никульшин. 9
Крупногранулированный макропористый адсорбент
для адсорбционной очистки тяжелого нефтяного сырья

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Б. П. Туманян, Н. В. Майкова, В. Т. Грумондз. 16
Новые подходы к моделированию превращений
в нефтяных дисперсных системах в условиях пузырьковой кавитации

ХИММОТОЛОГИЯ

С. Н. Волгин, О. С. Матина. 23
Особенности определения состава морозостойкой полужидкой смазки
для районов с особо холодным климатом

ИССЛЕДОВАНИЯ

Э. А. Александрова, Б. Л. Александров, Ж. Т. Хадисова,
Л. Ш. Махмудова, Х. Х. Ахмадова. 33
Влияние поверхностно-активных веществ
на температуры кристаллизации и застывания парафина
в растворителях различной природы

А. Ю. Серовайский, В. Г. Кучеров. 39
Исследование устойчивости цемента в присутствии воды
при экстремальных температурах и давлениях

М. А. Силин, Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, П. К. Крисанова,
С. А. Бородин, А. А. Филатов. 43
Комплексное исследование жидкости
для гидравлического разрыва пласта на основе
псевдо-димерного поверхностно-активного вещества

А. П. Семенов, Р. И. Мендгазиев, Т. Б. Тулегенов, А. С. Стопорев. 50
Анализ методик измерения равновесных условий
образования газовых гидратов

Chemistry and Technology of Fuels and Oils

4₍₆₃₂₎'2022

Head Editor

B. P. Tumanyan – Dr. Eng. Sci., prof.

Editorial Board

I. A. Arutyunov – Dr. Eng. Sci., prof.

S. N. Volgin – Dr. Eng. Sci., prof.

I. B. Grudnikov – Dr. Eng. Sci., prof.

I. P. Karlin – Dr. Chem. Sci., prof.

V. L. Lashkhi – Dr. Eng. Sci., prof.

A. Luksa – Dr. Eng. Sci., prof. (Poland)

A. M. Mazgarov – Dr. Eng. Sci., prof.

K. B. Rudyak – Dr. Eng. Sci., prof.

E. P. Seregin – Dr. Eng. Sci., prof.

Publisher – ICST «TUMA Group» LLC

Редактор

В. С. Дмитриева

Ответственный секретарь

О. В. Любименко

Графика и верстка

В. В. Земсков

Подготовка материалов

С. О. Бороздин,

А. Д. Остудин,

В. Ю. Попова

Адрес редакции:

119991, ГСП-1, Москва, В-296,
Ленинский просп., 65. РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина, редакция «ХТТМ»

Телефон/факс: (499) 507-80-45

e-mail: html@list.ru

Материалы авторов не возвращаются.

Редакция не несет ответственности
за достоверность информации
в материалах, в том числе
рекламных, предоставленных
авторами для публикации.

Формат 60 × 84 1/8.

Печать офсетная.

Усл. печ. л. 7.

Тираж 1000 экз.

Отпечатано в ООО ИПФ «СТРИНГ»
424006, Республика Марий Эл,
г. Йошкар-Ола, ул. Строителей, 95

Contents

TECHNOLOGIES

S. A. Antonov, A. I. Matveeva, I. A. Pronchenkov, R. V. Bartko,
P. A. Nikulshin, A. Yu. Kilyakova, A.V. Gerasimov.
Chemical Composition and Properties of Heavy Naphthenic-Aromatic Oil.
Options for its Qualified Refining 3

R. F. Iuzmukhametova, O. I. Shmelkova, R. E. Boldushevskii,
Yu. A. Khamzin, A. A. Shipitsyna, S. A. Antonov, P. A. Nikulshin,
Macroporous Sorbents for Adsorptive Removal of Metals, Sulfur
and Non-Volatile Components from Oil Residues 9

COLLOID CHEMISTRY

B. P. Tumanyan, N. V. Maykova, V. T. Grumondz.
New Approaches to Simulation of Transformations
at Bubble Cavitation in Petroleum Dispersive Systems 16

CHEMMOTOLOGY

S. N. Volgin, O. S. Matina.
Features Specifying the Frost-Resistant Semi-Liquid Lubricant Composition
Purposed for Extremely Cold Climate Areas 23

RESEARCH

E. A. Aleksandrova, B. L. Aleksandrov, Zh. T. Khadisova,
L. Sh. Makhmudova, Kh. Kh. Akhmadova.
The Effect of Surfactants on the Crystallization
and Solidification Temperatures of Paraffin in Various Solvents 33

A. Yu. Serovaiskii, V. G. Kutcherov.
The Stability of Cementite in the Presence of Water
at Extreme Temperatures and Pressures 39

M. A. Silin, L. A. Magadova, D. N. Malkin, P. K. Krisanova,
S. A. Borodin, A. A. Filatov.
Complex Study of a Hydraulic Fracturing Fluid
Based on a Pseudo-Dimeric Surfactant 43

A. P. Semenov, R. I. Mendgaziev, T. B. Tulegenov, A. S. Stoporev.
Analysis of the Techniques for Measuring the Equilibrium Conditions
of Gas Hydrates Formation 50

С. А. Антонов^{1,2}, А. И. Матвеева^{1,2}, И. А. Пронченков^{1,2}, Р. В. Бартко¹,

П. А. Никульшин^{1,2}, А. Ю. Килякова², А. В. Герасимов³

¹АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,

²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

³ООО «Ярославский ОПНМЗ им. Д. И. Менделеева»

antonovsa@vniinp.ru

Особенности химического состава и свойств тяжелой нафтено-ароматической нефти и варианты ее квалифицированной переработки

В статье рассмотрены особенности химического состава и физико-химических свойств тяжелой нафтено-ароматической нефти и ее фракций. В сравнении со смесями западно-сибирских и самарских нефтей тяжелая нефть нафтено-ароматического основания характеризуется более высокой вязкостью и плотностью, что связано с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых соединений и отсутствием бензиновых фракций. Дизельная фракция отличается хорошими низкотемпературными характеристиками и содержит большое количество ароматических углеводородов, представленных преимущественно моноциклическими структурами. Масляные фракции обладают хорошими низкотемпературными характеристиками, но характеризуются низким индексом вязкости, что обусловлено высоким содержанием полициклических нафтеновых углеводородов с короткими алкильными цепями. Остаток вакуумной перегонки преимущественно состоит из смолистых веществ и имеет высокое содержание металлов (никель, ванадий). Предложена схема переработки тяжелой нефти с целью получения уникальных высококачественных продуктов: низкозастывающих топлив, маловязких основ буровых растворов, нафтеновых масел различной вязкости, битума и кокса высокого качества, а также концентрата никеля и ванадия.

Ключевые слова: нетрадиционное сырье, тяжелая нафтено-ароматическая нефть, низкотемпературные характеристики.

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4-3-8

S. A. Antonov^{1,2}, A. I. Matveeva^{1,2}, I. A. Pronchenkov^{1,2}, R. V. Bartko¹, P. A. Nikulshin^{1,2},

A. Yu. Kilyakova², A.V. Gerasimov³.

¹All-Russian Research Institute of Oil Refining,

²Gubkin University,

³Yaroslavl Oil Refinery named after D.I. Mendeleev

Chemical Composition and Properties of Heavy Naphthenic-Aromatic Oil.

Options for its Qualified Refining

The article discusses the chemical composition and physicochemical properties of heavy naphthenic-aromatic oil and its fractions. In comparison with mixtures of West Siberian and Samara oils, heavy oil of a naphthenic-aromatic base is characterized by a higher viscosity and density, which is associated with a high content of resins and asphaltene compounds and the absence of gasoline fractions. The diesel fraction has good low-temperature characteristics and contains a large amount of aromatic hydrocarbons, represented mainly by monocyclic structures. Oil fractions also have good low-temperature characteristics, but are characterized by a low viscosity index, which is due to the high content of polycyclic naphthenic hydrocarbons with short alkyl chains. The residue of vacuum distillation mainly consists of resinous substances and has a high content of metals (nickel, vanadium). A scheme has been proposed for

refining heavy oil in order to obtain unique high-quality products: fuels with great low-temperature properties, low-viscosity bases of drilling fluids, naphthenic oils of various viscosities, high-quality bitumen and coke, Ni, V metal concentrate.

Key words: *non-traditional raw materials, heavy naphthenic aromatic oil, low temperature characteristics.*

*P. F. Юзмухаметова^{1,2}, О. И. Шмелькова¹, Р. Э. Болдушевский¹, Ю. А. Хамзин¹,
А. А. Шипицына¹, С. А. Антонов^{1,2}, П. А. Никульшин^{1,2}*

¹ АО «ВНИИ НП»,

² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

uzmuhametovarf@vniinp.ru

Крупногранулированный макропористый адсорбент

для адсорбционной очистки тяжелого нефтяного сырья

Исследован адсорбционный способ облагораживания нефтяных остатков без применения водорода с использованием макропористых крупногранулированных адсорбентов, обладающих высокой прочностью, малой площадью поверхности и большим объемом макропор, модифицированных различными добавками. Для получения макропористой структуры были опробованы темплаты — гуаровая камедь и парафиновая эмульсия. Оба темплата показали высокую эффективность, однако использование парафина позволяет получать адсорбенты с бóльшим объемом пор. Процесс адсорбционно-контактной очистки сырья на основе крекинг-остатка висбрекинга обеспечил снижение содержания тяжелых металлов на 98%, при этом конверсия остатка, выкипающего выше 540°C, составила 75%. Адсорбционно-контактная очистка на крупногранулированном адсорбенте может использоваться для получения сырья процесса гидроочистки, направленного как на получение малосернистого судового топлива, так и сырья каталитического крекинга.

Ключевые слова: макропористые адсорбенты, адсорбенты, темплатный синтез, тяжелое нефтяное сырье, нефтяные остатки, адсорбционная очистка, деметаллизация, деасфальтизация.

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4-9-15

*R. F. Iuzmukhametova^{1,2}, O. I. Shmelkova¹, R. E. Boldushevskii¹, Yu. A. Khamzin¹,
A. A. Shipitsyna¹, S. A. Antonov^{1,2}, P. A. Nikulshin^{1,2}*

¹ All-Russian Research Institute of Oil Refining, Moscow

² Gubkin University

Macroporous Sorbents for Adsorptive Removal of Metals, Sulfur and Non-Volatile Components from Oil Residues

Upgrading of oil residues by adsorption techniques without hydrogen using macroporous large-granular adsorbents with high mechanical strength, a small surface area and a large volume of macropores, modified with various additives, has been studied. To obtain a macroporous structure, templates were tested - guar gum and wax emulsion. Both templates showed high efficiency; however, the use of wax makes it possible to obtain adsorbents with a larger pore volume. The process of adsorptive purification of feed based on the cracked residue of visbreaking provided a reduction of heavy metals content by 98%, while conversion of the residue boiling above 540°C was 75%. Adsorption

treatment on a grained adsorbent can be used to obtain feedstock for a hydrotreating process aimed at obtaining both low-sulphur marine fuel and catalytic cracking feedstock.

Key words: *macroporous sorbents, sorbents, templating synthesis, oil residues, adsorptive removal, demetallization, deasphaltization.*

Б. П. Туманян¹, Н. В. Майкова², В. Т. Грумондз²

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

²Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

v.grumondz@gmail.com

Новые подходы к моделированию превращений в нефтяных дисперсных системах в условиях пузырьковой кавитации

На основе ряда предположений построена приближенная математическая модель преобразования жидких углеводородных сред под влиянием физико-химических явлений, происходящих на границах фаз и при фазовых переходах в условиях пузырьковой кавитации, возбуждаемой источником ультразвуковых колебаний.

Практическими приложениями подобных эффектов могут быть альтернативные процессы промышленной переработки нефти, технологии повышения выхода светлых дистиллятов, интенсификация переработки тяжелых нефтяных фракций и остатков, нефтехимические направления нефтепереработки.

Ключевые слова: *нефть, нефтяные остатки, волновые технологии, ультразвук, жидкие углеводороды, пузырьковая кавитация.*

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4-16-22

B. P. Tumanyan¹, N. V. Maykova², V. T. Grumondz².

¹Gubkin University,

²Moscow Aviation Institute (National Research University)

New Approaches to Simulation of Transformations at Bubble Cavitation in Petroleum Dispersive Systems

An approximate mathematical model is proposed for the transformation of liquid hydrocarbons under the influence of physicochemical phenomena occurring at the phase boundaries and during phase transitions under conditions of bubble cavitation excited by a source of ultrasonic vibrations. Practical applications of such effects can be alternative processes of industrial oil refining, technologies for increasing the yield of light distillates, intensification of the processing of heavy oil fractions and residues, petrochemical processes of oil refining.

Key words: *oil, oil residues, wave technologies, ultrasound, liquid hydrocarbons, bubble cavitation.*

С. Н. Волгин, О. С. Матина

ФАУ «25 Государственный НИИ химмотологии Минобороны России»,

25gosnihim@mil.ru

Особенности определения состава морозостойкой полужидкой смазки для районов с особо холодным климатом

Приведены результаты разработки состава морозостойкой полужидкой смазки для районов с особо холодным климатом, основанные на исследовании механизма химмотологических процессов в лабораторных установках, моделирующих условия их применения в технике, установленных закономерностях влияния добавок на уровень эксплуатационных свойств, оптимизации состава и оценке потенциальной способности морозостойкой полужидкой смазки к проявлению заложенных свойств.

Ключевые слова: морозостойкая полужидкая смазка, процессы трения и изнашивания, низкотемпературные, противоизносные, противозадирные и антифрикционные свойства, модель химмотологического процесса, теория планирования эксперимента, интегральная оценка эксплуатационных свойств.

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4-23-32

S. N. Volgin, O. S. Matina.

The 25th State Research Institute of Chemmotology, Ministry of Defence of Russian Federation

Features Specifying the Frost-Resistant Semi-Liquid Lubricant Composition

Purposed for Extremely Cold Climate Areas

The article deals with the development results of the frost-resistant semi-liquid lubricant composition to be used in extremely cold climate areas. These results are based on studying the chemmotology process mechanism in lab equipment that simulates the operating conditions which are used in engineering equipment, and on the standard influence patterns of additive agents, raised up to the level of the operating properties, and on the optimized composition and assessment of the performance potential of the frost-resistant semi-liquid lubricant to perform its inherent properties.

Key words: *frost-resistant semi-liquid lubricant, friction and wear processes, anti-wear, low-temperature, anti-seize and anti-friction properties, chemmotology process model, simulation unit plant, experiment planning theory, an integral estimate for operating properties.*

Э. А. Александрова¹, Б. Л. Александров¹, Ж. Т. Хадисова², Л. Ш. Махмудова², Х. Х. Ахмадова²

¹Кубанский государственный аграрный университет им. И. Т. Трубилина,

²Грозненский государственный нефтяной технический университет им. М. Д. Миллионщикова
alex2a@yandex.ru

Влияние поверхностно-активных веществ на температуры кристаллизации и застывания парафина в растворителях различной природы

Исследовано влияние поверхностно-активных веществ — депрессоров (парафлу, сантопур, полиалкилметакрилат, окисленный петролатум) на температуры растворения, кристаллизации и застывания растворов нефтяных и синтетических парафинов в углеводородных растворителях различных по составу и вязкости. Показано, что активность депрессора должна оцениваться по содержанию парафинов, развитие дисперсной структуры которого он предотвращает в данном растворителе. Установлено явление гистерезиса температур начала кристаллизации и растворения парафина в растворителях с добавками депрессора. Депрессор парафлу не относится к мицеллообразующим поверхностно-активным веществам, но образует молекулярные комплексы с n-парафином.

Ключевые слова: нефтяные парафины, синтетические n-алканы, углеводородные растворители, депрессоры, температуры плавления, кристаллизации и застывания. я

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4-33-38

*E. A. Aleksandrova*¹, *B. L. Aleksandrov*¹, *Zh. T. Khadisova*², *L. Sh. Makhmudova*², *Kh. Kh. Akhmadova*²

¹I. T. Trubilin Kuban State Agrarian University,

²M. D. Millionshchikov Grosny State Oil Technical University

The Effect of Surfactants on the Crystallization and Solidification Temperatures of Paraffin in Various Solvents

The effect of surfactants – depressants (paraflow, santopur, polyalkylmethacrylate, oxidized petrolatum) on the temperatures of dissolution, crystallization and solidification of solutions of petroleum and synthetic paraffins in hydrocarbon solvents of various compositions and viscosity was studied. It has been shown that the activity of the depressant should be evaluated by the content of paraffins, the development of the dispersed structure of which it prevents in a given solvent. The phenomenon of hysteresis of the temperatures of the onset of crystallization and dissolution of paraffin in solvents with the addition of a depressant

has been established. Paraflow is not a micelle-forming surfactant, but forms molecular complexes with n-paraffin.

Key words: petroleum paraffins, synthetic n-alkanes, hydrocarbon solvents, depressants, melting, crystallization and pour points.

*A. Ю. Серовайский*¹, *В. Г. Кучеров*^{1,2}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

²Department of Energy Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

alexandrserov@gmail.com

Исследование устойчивости цементита в присутствии воды при экстремальных температурах и давлениях

Изучена химическая устойчивость цементита в водной среде в термобарическом интервале 180–950°C и 2–6 ГПа. Установлено, что при взаимодействии с водой карбид железа превращается в вюстит и магнетит.

Газообразные продукты реакции представлены, главным образом, насыщенными углеводородами линейного и разветвленного строения до C₇. Состав углеводородных продуктов, полученных из цементита и воды при экстремальных термобарических параметрах, в зависимости от термобарических условий варьируется от легких смесей, сходных с «сухим» природным газом, до комплексных углеводородных систем, подобных «жирному» природному газу и газоконденсату. В ходе исследования установлено, что под воздействием экстремального давления химическая реакция между карбидом железа и водой начинается при 220°C, что значительно ниже температуры начала реакции цементита с водой при атмосферном давлении.

Ключевые слова: карбид железа, вода, экстремальные термобарические условия.

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4-39-42

A. Yu. Serovaiskii¹, V. G. Kutcherov^{1,2}

¹Gubkin University,

²Department of Energy Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

The Stability of Cementite in the Presence of Water at Extreme Temperatures and Pressures

The behavior of cementite (Fe_3C) in aqueous environments was investigated in the thermobaric range of 180–950°C and 2–6 GPa. When interacting with water, cementite was transformed into wüstite and magnetite. The gaseous reaction products were represented mainly by saturated hydrocarbons with linear and branched structures up to C_7 . The composition of the hydrocarbon products synthesized from cementite and water at extreme thermobaric parameters varied from light mixtures similar to "dry" natural gas to complex hydrocarbon systems similar to "wet" natural gas and gas condensate. During the investigation, it was discovered that the chemical reaction between iron carbide and water begins at 220°C under extreme pressure, which is significantly lower than the temperature at which the reaction of cementite with water begins at ambient pressure.

Key words: *cementite, wüstite, magnetite, hydrocarbons, high pressure; high temperature, upper mantle, abyssal synthesis of hydrocarbons.*

M. A. Силин, Л. А. Магадова, Д. Н. Малкин, П. К. Крисанова, С. А. Бородин, А. А. Филатов

Научный центр международного уровня «Рациональное освоение жидких углеводородов планеты»
при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
filatovandrew104@gmail.com

Комплексное исследование жидкости для гидравлического разрыва пласта на основе псевдо-димерного поверхностно-активного вещества

В работе представлено комплексное исследование композиции на основе псевдо-димерных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Проведены реологические и осцилляционные исследования, а также определена несущая способность составов и их воздействие на глинистую породу. Установлено превосходство технологических свойств жидкости разрыва на основе псевдо-димерных ПАВ по сравнению с аналогами.

Ключевые слова: гидравлический разрыв пласта, бесполимерная жидкость разрыва, олеиламидопропилдиметиламин, поверхностно-активное вещество, вязкоупругие свойства, набухание глин.
DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4-43-49

M. A. Silin, L. A. Magadova, D. N. Malkin, P. K. Krisanova, S. A. Borodin, A. A. Filatov.

Scientific Center of the World Level " Rational development of liquid hydrocarbon reserves of the planet"

Complex Study of a Hydraulic Fracturing Fluid Based on a Pseudo-Dimeric Surfactant

The paper presents a complex study of compositions based on pseudo-dimeric surfactants. Rheological and oscillation studies, proppant test (proppant drop rate and static proppant settling), composition's influence on clay swelling were carried out. In the course of research, it was found that hydraulic fracturing fluids based on pseudo-dimeric surfactants have advantages over similar systems.

Key words: *hydraulic fracturing, polymer-free fracturing fluid, oleylamidopropyl dimethylamine, surfactant, viscoelastic properties, clay swelling.*

DOI: 10.32935/0023-1169-2022-632-4-50-56

A. П. Семенов¹, Р. И. Мендгазиев¹, Т. Б. Тулегенов¹, А. С. Стопорев^{1,2}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,

²Казанский федеральный университет

semenov.a@gubkin.ru

Анализ методик измерения равновесных условий образования газовых гидратов

В данной работе проведен анализ факторов, влияющих на результаты экспериментального определения условий фазовых равновесий газовых гидратов в различных системах с помощью методик ступенчатого нагрева и нагрева с постоянной скоростью на установках типа автоклав с перемешиванием GHA350 или качающиеся ячейки RCS6. Установлено, что более надежные результаты получаются при использовании автоклава GHA350, который обеспечивает более интенсивное перемешивание флюидов. Методика ступенчатого нагрева априори является более надежным способом определения равновесных условий гидратообразования, подходящим для любой системы. Однако ее применение связано с большими затратами времени. Альтернативная методика нагрева с постоянной скоростью 0,1–1 град./ч позволяет существенно сократить время одного измерения. Однако при ее применении с целью получения надежных экспериментальных данных нужно подбирать скорость нагрева с учетом эффективности перемешивания используемой установки, типа исследуемой системы и других факторов. Для большинства систем результаты измерения равновесных температур образования гидратов по методикам ступенчатого и непрерывного нагрева 0,1 град./ч с использованием автоклава GHA350 согласуются друг с другом в пределах ошибки измерения. Большее расхождение между результатами двух методик наблюдается для газовых гидратов в концентрированных солевых растворах, обладающих высокой вязкостью при низких температурах.

Ключевые слова: газовые гидраты, фазовые равновесия, методика измерений, водные растворы

A. P. Semenov¹, R.I. Mendgaziev¹, T.B. Tulegenov¹, A.S. Stoporev^{1,2}

¹Gubkin University;

²Kazan Federal University

Analysis of the Techniques for Measuring the Equilibrium Conditions of Gas Hydrates Formation

In this work, we analyze the factors that affect the experimental determination of the gas hydrate equilibrium conditions in various systems using step heating and ramp heating by GHA350 stirred autoclave or RCS6 rocking cells. It has been found that more reliable results are obtained using the GHA350 autoclave, which provides a more intensive mixing of the fluids. Step heating is a priori a more reliable way to determine the equilibrium conditions of hydrate formation, suitable for any system. However, its application is time-consuming. An alternative heating method at a constant rate of 0.1–1 deg./h can significantly reduce the time of one measurement. However, when using it, to obtain reliable experimental data, it is necessary to select the heating rate considering the mixing efficiency of the setup used, the type of system under study, and other factors. For most systems, the results of measuring the hydrate equilibrium temperatures by step and continuous heating at 0.1 deg./h using GHA350 autoclave are consistent within the measurement error. A greater discrepancy between the methods is observed for gas hydrates in concentrated salt solutions, which have a high viscosity at low temperatures.

Key words: gas hydrates, phase equilibria, measurement technique, aqueous solutions.