



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2963>

Поступила в редакцию 21.05.2020

Принята к публикации 15.07.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 548.527; 532.785; 544.773.33

Модель Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами в исследовании кинетики образования гидрата природного газа в обратных эмульсиях нефти

© 2020 В. В. Корякина[✉], Е. Ю. Шиц

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр»,
Институт проблем нефти и газа СО РАН,
ул. Автодорожная, 20, Якутск, 677007 Российская Федерация

Аннотация

В статье приведены результаты исследования процесса гидратирования водной фазы обратных эмульсий нефти природным газом с высоким содержанием метана (более 90 об.%). Целью работы являлось исследование кинетики кристаллизации эмульсий нефти при образовании в их среде гидратов природного газа с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Объектами исследования являлись обратные эмульсии нефти, содержащие 20, 40, 60 и 80 мас.% воды. Для изучения кинетики гидратирования эмульсий нефти газом был использован метод ДСК в условиях квази-равновесного эксперимента.

Показана применимость модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА) при описании процесса кристаллизации обратных эмульсий нефти в условиях квази-изотермического ДСК-эксперимента. Определены кинетические показатели модели КДМА в эмульсиях для процессов превращения капель воды в лед, а также их гидратирования природным газом. Показано, что в системе «природный газ-нефть-вода» процесс льдообразования характеризуется высокими значениями показателя Аврами ($n > 3$) и степени свободы ($\lambda = 3$), а процесс образования гидрата природного газа – низким показателем Аврами ($n < 3$) и средними показателями степени свободы ($\lambda = 1-3$). Показано, что в непрерывной водной фазе гидраты природного газа формируются путем мгновенного зародышеобразования в виде отдельных одномерных кристаллов, а в нефти – гидраты нуклеируют с постоянной скоростью и, в зависимости от содержания воды, растут в виде разрозненных кристаллитов, корки или сферолитов. Полученные результаты исследований позволяют углубить уровень знаний о кинетике и механизмах гидратирования эмульсий нефти, и могут быть использованы в качестве дополнения к научным основам создания новых технологий совместной транспортировки нефти и гидратированного в ней природного газа.

Ключевые слова: кристаллизация, кинетика, модель Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами, дифференциальная сканирующая калориметрия, эмульсия нефти, гидрат природного газа, гидратообразование.

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках бюджетного проекта Рег.№ НИОКР АААА-А17-117040710035-7.

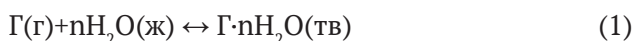
Для цитирования: Корякина В. В., Шиц Е. Ю. Модель Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами в исследовании кинетики образования гидрата природного газа в обратных эмульсиях нефти. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 327–335. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2963>

✉ Корякина Владилина Владимировна, e-mail: koryakinavv@ipng.ysn.ru



1. Введение

Газовые гидраты – нестехиометрические соединения воды и неполярных газов клатратного типа, образующиеся при низких температурах и высоких давлениях газа, путем внедрения «гостевых» молекул газа-гидратообразователя (Г) в водные полости решетки «хозяина» по схеме [1]:



При этом гидратирование воды – ее связывание молекулами газа-гидратообразователя происходит без нарушения целостности клатратного каркаса из молекул воды, сочлененных между собой посредством водородных связей [2].

Кроме объемных водных растворов, одной из сред потенциального образования гидратов газов являются водонефтяные эмульсии. Практическое применение этого явления в обратных эмульсиях нефти можно продемонстрировать на известных сегодня технологиях совместной многофазной транспортировки нефти и газа, суть которых состоит в гидратировании водной составляющей эмульсии попутным газом с превращением эмульсии в суспензию гидратных частиц в нефти [3].

Практически все кинетические модели процесса гидратообразования в непрерывных водных растворах представляют собой усовершенствованные виды модели Englezos–Bishnoi [4, 5], которая основана на теории кристаллизации и двухпленочного межфазного массопереноса. В этой модели фактором диффузии пренебрегают путем принудительного перемешивания системы «газ-гидратообразователь – непрерывная жидкость», и скорость реакции (1) между участниками процесса считают пропорциональной удельной площади межфазной границы.

Кинетические и термодинамические параметры нуклеации, роста и диссоциации газогидратных частиц в эмульсионных средах имеют свои отличия и особенности в виду наличия нефтяной матрицы. Кроме того, механизмы и кинетика образования гидратов газов принципиально отличаются в эмульсиях различного типа. Так, например, в прямых эмульсиях гидратообразование протекает, как правило, непосредственно на границе раздела фаз «газ-жидкость (водная фаза)» с более высокой скоростью, чем в эмульсиях нефти обратного типа, в которых гидратообразование происходит на границе «жидкость (нефть)-жидкость (вода)» с необходимой для этого стадией диффузии газа-гидратообразователя к местам роста гидрата на поверхности капель водной фазы эмульсии [6, 7].

При описании процесса образования газогидратов в водной среде обратных эмульсионных систем диффузией газа не всегда удается пренебречь, даже при принудительном перемешивании реагирующих фаз. Поэтому наиболее известной кинетической моделью в описании гидратообразования в обратных эмульсиях, является формальная модель Talator [8], которая базируется на уравнении Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА) и изначально использовалась для топочимических реакций [9]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-(kt)^n], \quad (2)$$

где $\alpha(t)$ – степень превращения, t – время, k – константа скорости, n – кинетический показатель Аврами, содержащий информацию о геометрии растущих образований и степени свободы процесса кристаллизации.

В современных исследованиях уравнение КДМА широко используется для описания кристаллизации и разложения твердых веществ, в том числе, для описания кинетики гидратообразования под давлением в среде различных водосодержащих систем [8, 10–12]. В работе [10] было показано, что модель КДМА удовлетворительно описывает начальный этап кристаллизации газогидратов до достижения степеней превращения воды в гидрат не более 40–50 %. В [8] установлено, что в эмульсии нефти с содержанием 80 % воды процесс образования гидратов метана протекает в два этапа, первый из которых характеризуется медленной скоростью кристаллизации $K_{кр} = (2-5) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, и показателем Аврами $n_1 = 0.9-1.0$; а вторая, по сравнению с первой, протекает достаточно быстро $K_{кр} = (3.5-11) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $n_2 = 1.6-2.9$. В работах [11, 12] показано, что показатель Аврами процесса образования гидрата метана в дистиллированной воде составляет $n = 0.5-2.5$ в зависимости от наличия в системе ПАВ и принудительного перемешивания.

Известно, что уравнение КДМА успешно используется для описания фазовых превращений и реакций различных веществ, в особенности полимерных композитов и металлических сплавов, изучаемых методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [13, 14], а сам метод позволяет получать статистически средние значения кинетических параметров процессов без необходимости проведения целого массива экспериментов, в том числе, и в эмульсиях [15–18].

Цель работы: установление кинетических параметров модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами в процессе кристаллизации вод-

ной фазы эмульсий нефти при образовании в их среде гидратов природного газа с помощью метода ДСК.

2. Экспериментальная часть

Объектом исследований являлись водонефтяные эмульсии в массовом соотношении нефти (н) и воды (в): 20н : 80в, 40н : 60в, 60н : 40в и 80н : 20в, полученные путем механического смешивания дистиллированной воды и нефти Иреляхского ГНМ (Якутия, Россия), плотностью 0.869 г/см^3 , содержащей 1.47 мас.% парафинов, 0.3 мас.% асфальтенов, 10.4 мас.% смол. Более подробно с получением эмульсий нефти можно ознакомиться в [19].

В качестве атмосферы в ДСК-эксперименте использовался газ природного происхождения состава, об.%: CH_4 – 92.87, C_2H_6 – 5.25, C_3H_8 – 1.21, *i*- C_4H_{10} – 0.12, *n*- C_4H_{10} – 0.12, N_2 – 0.38, CO_2 – 0.05 (Средневилюйское ГКМ (Якутия, Россия)).

Определение кинетических параметров процессов кристаллизации водонефтяных систем

с образованием в их среде гидратов природного газа проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия). ДСК-термограммы состояли из последовательных сегментов охлаждения и нагревания, которые получали в интервале температур от +25 до $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, со скоростью охлаждения $0.1 \text{ }^\circ\text{/мин}$ и нагревания $0.2 \text{ }^\circ\text{/мин}$. Точность измерения температуры составляла $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, давление газа в течение всего эксперимента составляло 5.0 МПа, масса образца $\sim 30 \text{ мг}$. Относительная погрешность измерения энтальпии $\pm 3 \%$.

Были получены ДСК-термограммы водонефтяных систем в присутствии природного газа (рис. 1).

Видно, что на сегменте охлаждения эмульсии наблюдается один пик кристаллизации в районе температур $-8 \div -12 \text{ }^\circ\text{C}$, который в сегменте нагревания распадается на пики плавления льда и гидрата природного газа в районе температур -1.2° и $+11.3 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Таким обра-

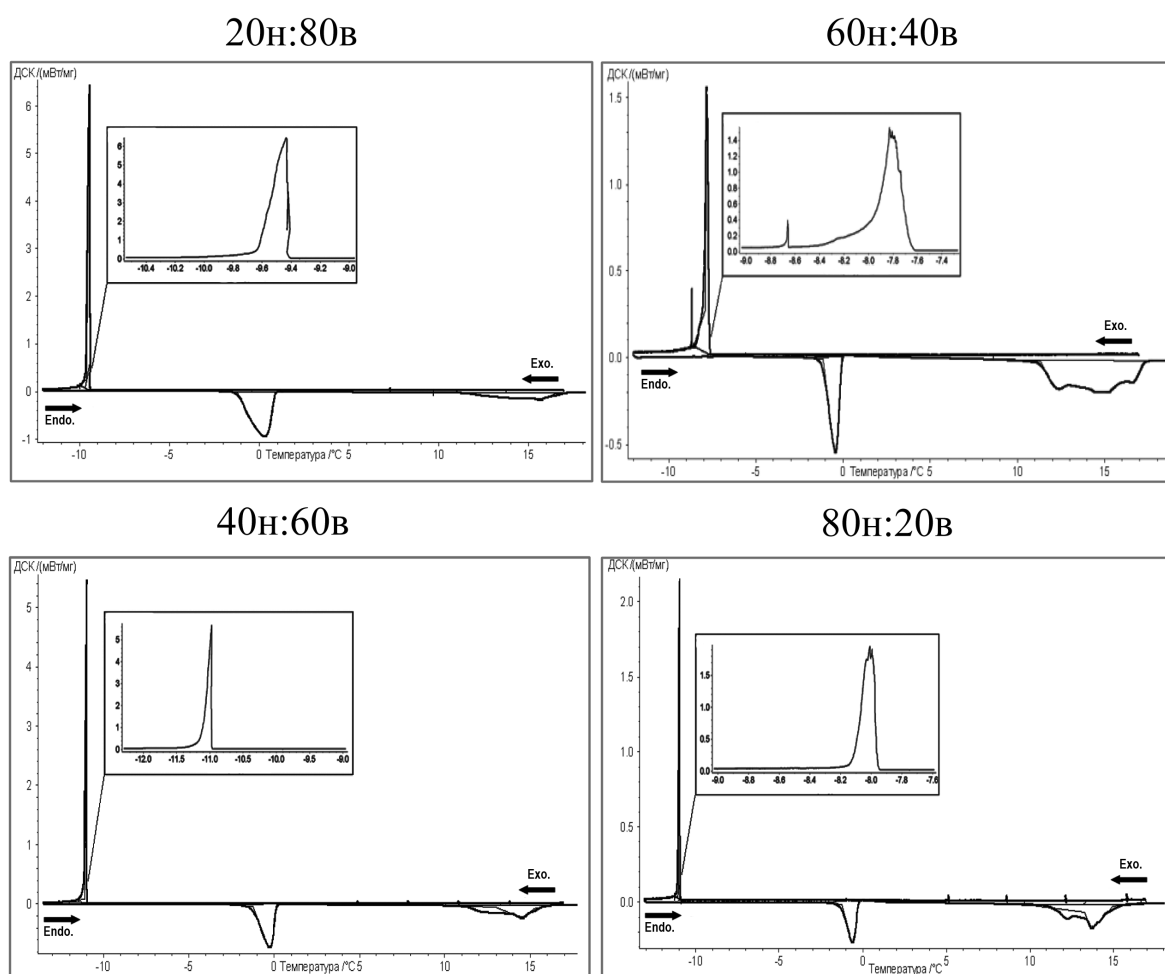


Рис. 1. ДСК-термограммы охлаждения водонефтяных систем в присутствии природного газа

зом, установлено, что при охлаждении эмульсии в присутствии природного газа капли воды, замерзая, частично гидратируются.

Кривые степеней превращения воды при кристаллизации были получены согласно соотношению:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt} = \frac{S_t}{S_\infty}, \quad (3)$$

где α – степень превращения жидкой фазы эмульсии в твердую гидратсодержащую фазу; индекс 0 – начальный момент кристаллизации; ∞ – полный момент кристаллизации; H_c – теплота кристаллизации, S – площадь пика. На полученных таким образом кинетических кривых графически находили время полупревращения $t_{1/2}$.

Полученные кривые степеней превращения воды в гидратсодержащую фазу проанализированы согласно уравнению КДМА (2). Параметр Аврами n находили путем двойного логарифмирования уравнения (2):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln(t) + \ln(k), \quad (4)$$

и построения кинетической анаморфозы второго порядка процесса в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(t)$. При этом угол наклона кинетической анаморфозы, имеющей вид прямой, равен константе n . Показатель Аврами равен $n = \varphi + \lambda$, где φ – число стадий в образовании зародыша, обычно 1 или 0 – для нуклеации с постоянной скоростью или при мгновенном зародышеобразовании, соответственно, λ – число степеней свободы, или направлений эффективного роста зародышей, и равно 3 при образовании сфер; 2 – при образовании двумерных поверхностей; 1 – для нитевидных образований и процессов однонаправленного одномерного роста [20].

Путем построения анаморфозы первого порядка в координатах $\ln(1-\alpha) - t^n$ по углу наклона прямой находили значение k^n . Константы скорости кристаллизации (K_c) были вычислены по соотношению Саковича согласно [21]:

$$K_c = nk^{1/n} \quad (5)$$

Степень связывания воды водонефтяной системы в гидрат природного газа (γ) рассчитывали по соотношению:

$$\gamma = \frac{\Delta H_m}{500} \times 100 \%, \quad (6)$$

где ΔH_m – теплота разложения гидрата природного газа, выделяющегося в сегменте нагревания, 500 кДж/кг – теоретическое количество теплоты, выделяющееся при разложении гидрата природного газа при 100% степени его связывания [22].

3. Результаты и обсуждение

На начальном этапе использования модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами для анализа процесса кристаллизации любой системы, необходимо убедиться в ее применимости в тех или иных условиях проведения эксперимента.

3.1. Применимость модели КДМА в интерпретации ДСК-данных процесса кристаллизации водонефтяных эмульсий в присутствии природного газа

Известно, что на форму ДСК-сигнала существенное влияние оказывает скорость охлаждения системы и ее вклад становится ощутимой при скоростях эксперимента $\beta > 1-5$ °/мин [23]. Применение уравнения КДМА в таких случаях проблематично, так как обработка кривых превращения приводит к существенным отклонениям и ошибкам. Поэтому, при высоких скоростях эксперимента ($\beta > 1$), для обработки ДСК-сигнала используется неизотермическая модель КДМА [24].

При меньших скоростях охлаждения $\beta \ll 1$ °/мин реализуются квази-изотермические условия кристаллизации, при которых применение изотермического уравнения КДМА дает удовлетворительные результаты, а применимость модели КДМА в интерпретации кинетики процесса оценивается видом кривых анаморфоз. Такое приближение известно как квази-изотермическое условие реализации ДСК-эксперимента [23]. Полученные при таких условиях кривые степеней превращения воды в гидратсодержащую фазу приведены на рис. 2.

Видно (рис. 2), что все кривые превращения воды в кристаллическую фазу имеют S-образную форму.

Установлено, что при значениях $\alpha < 0.05$ (или 5 %) кривые кристаллизации водной фазы в водонефтяных системах имеют небольшой этап разгона – период индукции, который, как видно из рис. 2, отсутствует на кривой кристаллизации дистиллированной воды, что, по-видимому, обусловлено мгновенной нуклеацией множества центров кристаллизации ($\varphi = 0$), тогда как в эмульсиях наличие индукционного периода можно связать с выживанием и ростом лишь части зародышей гидрата [25], то есть нуклеацией с постоянной скоростью ($\varphi = 1$). Таким образом,

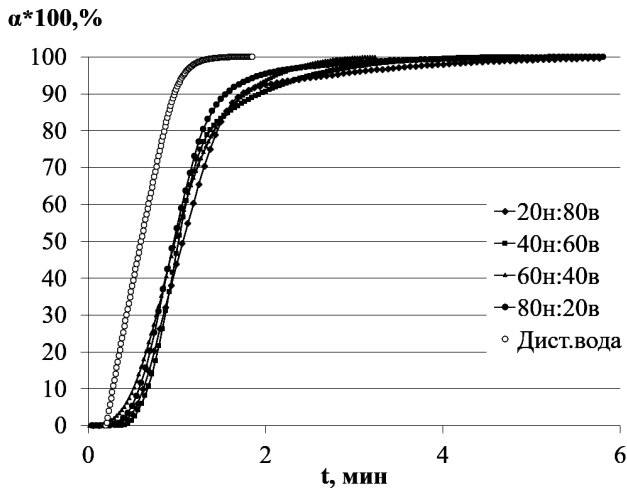


Рис. 2. Кривые степеней превращения α в гидратсодержащую фазу при охлаждении дистиллированной воды и водонефтяных эмульсий в присутствии природного газа

показано, что механизмы гидратного зародышеобразования в непрерывной водной фазе и в дисперсной водонефтяной среде различаются.

При $\alpha > 0.80$ (или 80 %) в водонефтяных системах процесс кристаллизации замедляется и связан со сменой режима кристаллизации из кинетического в диффузионно-контролируемый. Продолжительность этого этапа составляет более половины всего времени кристаллизации системы. Формирование гидрата природного газа на этом участке кривой кристаллизации объясняется медленным продвижением фронта гидратообразования вглубь реакционной зоны (капли воды), и может быть описана моделью, подробно описанной в [26].

Таким образом, в интервале степеней превращения воды в гидратсодержащую фазу $0.05 < \alpha < 0.80$ находится зона активной нуклеации и роста кристаллов, процесс образования которых можно описать, не учитывая диффузию природного газа через границу «вода-нефть».

Вторичные анаморфозы кривых степеней превращения воды водонефтяных систем в гидратсодержащую фазу приведены на рис. 3. Установлено, что все полученные вторичные анаморфозы прямолинейны ($R^2 > 0.98$) в области значений функции $f = \ln[-\ln(1 - \alpha)] \in [-0.09; -2.97]$, что соответствует диапазону степеней превращения $\alpha \in [0.05; 0.60]$.

Следовательно, в интервале степеней превращения α от 0.05 до 0.60 кинетические ДСК-кривые процесса квази-изотермической кристаллизации водонефтяных систем с образованием гидрата природного газа могут подвергаться анализу с использованием уравнения КДМА.

3.2. Кинетические параметры кристаллизации водной фазы водонефтяных систем при образовании в их среде гидратов природного газа

Кинетика гидратообразования в эмульсиях нефти, как процесс кристаллизации, может быть охарактеризована показателем Аврами, количеством стадий нуклеации, степенью свободы и направлением процесса кристаллизации водных капель.

Установлено (табл. 1), что в процессе кристаллизации непрерывной фазы дистиллированной воды гидратированию подвергается лишь незначительная ее часть (не более 5%), при этом кристаллы гидрата природного газа формиру-

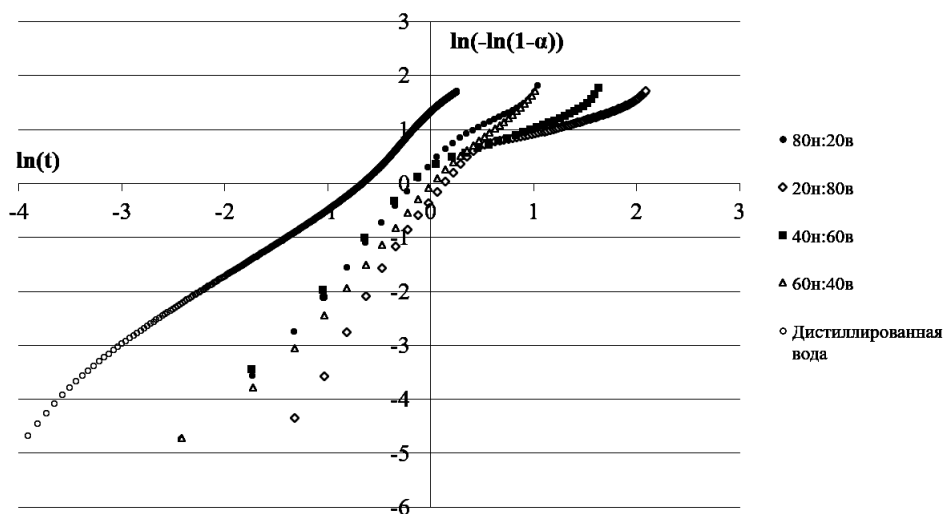


Рис. 3. Вторичные анаморфозы кривых степеней превращения в кристаллическую фазу при охлаждении дистиллированной воды и водной фазы в составе водонефтяных эмульсий

Таблица 1. Значения доли гидратированной воды (γ), параметра Аврами (n), степени свободы (λ), количества стадий нуклеации (ϕ) и геометрии кристаллов при кристаллизации водонефтяных эмульсий и непрерывной фазы дистиллированной воды в присутствии природного газа и в его отсутствии (*) (R^2 – величина достоверности аппроксимации)

Объект	$\gamma, \%$	n	ϕ	λ	Геометрия кристаллов	R^2
Дистиллированная вода	5	1.5	0	1	Нити, единичные кристаллиты	0.991
80н : 20в	60	2.5	1	1	Единичные кристаллиты	0.998
60н : 40в	60	2.5	1	1	Единичные кристаллиты	0.999
40н : 60в	44	2.7	1	2	Корка	0.997
20н : 80в	26	3.9	1	3	Сферолит	0.984
80н : 20в*	0	4.2	1	3	Сферолит	0.999

ются путем мгновенной нуклеации зародышей ($\phi = 0$) с их последующим однонаправленным ростом ($\lambda = 1$) в виде нитей или отдельных образований (рис. 4, I), что согласуется с морфологией гидратов природного газа, растущих с поверхности дистиллированной воды вглубь непрерывной фазы в виде единичных кристаллитов и дендритных образований [27].

В водонефтяных системах наблюдается рост показателя Аврами процесса кристаллизации, как за счет количества стадий процесса нуклеации ϕ , так и за счет степени свободы λ , определяющей форму растущих кристаллов гидрата природного газа (табл. 1).

Установлено, что в водонефтяных системах нуклеация гидратных кристаллов происходит непрерывно, с их последующим ростом на протяжении всего процесса кристаллизации ($\phi = 1$). При этом оставшаяся часть водной фазы – капли, превращается в лед.

Установлено, что степень свободы кристаллизации возрастает с увеличением содержания воды в водонефтяной системе, что влечет за собой изменения в геометрии растущих

кристаллов. Так, при содержании воды до 40 мас.% в нефти формируются единичные гидратные кристаллиты (рис. 4, II). В этих эмульсиях с низким содержанием воды, вероятно, может происходить формирование «змеевидных» гидратов, растущих с поверхности водной капли [28], вплоть до образования «шерстяных клубков», что объясняется наличием высокого содержания ПАВ в нефти – как синтетических, так и естественного происхождения, [29]. Возможно, ПАВ нефти, сконцентрированные на поверхности капель воды, препятствуют свободному росту кристаллов гидрата, вынуждая его «тесниться» в промежутках между макромолекулами ПАВ.

При содержании воды в эмульсии 60 мас.% гидрат образуется в виде корки на поверхности капли (рис. 4, III), а при 80 мас.% воды в нефти растут сферолитные образования (рис. 4, IV), что подтверждается общепринятыми моделями образования гидрата в эмульсиях на поверхности капель воды [30]. Установлено, что образование фазы льда в водонефтяной системе (80н : 20в*) характеризуется высокой степенью свободы

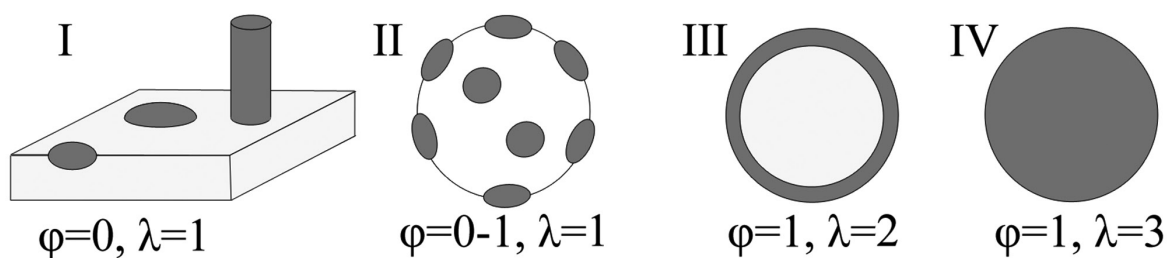


Рис. 4. Схемы роста кристаллов гидрата природного газа на: I) поверхности дистиллированной воды; и каплях водонефтяной эмульсии при содержании воды: II) не более 40 мас.%; III) 60 мас.% (в разрезе); IV) 80 мас.% (в разрезе). Серым цветом обозначена гидратная фаза, белым – фаза льда

($\lambda = 3$), протекает по всем направлениям и приводит к образованию сферолита.

Стоит отметить, что схемы роста кристаллов гидрата природного газа, приведенные на рис. 4, носят расчетный характер и являются модельными схемами, которые в дальнейшем нуждаются в подтверждении и более детальном изучении прямыми методами исследования надмолекулярной структуры (ПЭМ, АСМ и др.).

Установлено, что с ростом содержания воды в нефти уменьшается доля гидратированной воды (γ) и, следовательно, возрастает доля льда в системе, что приводит к росту значения параметра Авраами и степени свободы кристаллизации. При показателях Авраами $n < 3$ в эмульсии происходит преимущественная кристаллизация воды в гидрат природного газа, а при $n \geq 3$ в системе преобладает льдообразование. Таким образом, показано, что показатель Авраами находится в обратной зависимости от количества гидрата природного газа, образующегося в водонефтяной системе.

Различия в природе процессов образования гидрата природного газа и льда в эмульсиях нефти оказывают влияние и на их кинетические характеристики (табл. 2).

Установлено, что значения констант скоростей кристаллизации эмульсий нефти всех составов, в присутствии природного газа, составляют $38.3\text{--}56.7\text{ с}^{-1}$, что в 13–20 раз превышает этот показатель для эмульсии состава 80н : 20в*, не содержащей природный газ (табл. 2), и в 7–11 раз выше скорости гидратирования эмульсий нефти метаном [8].

Таким образом, образование гидрата природного газа в водонефтяной системе происходит быстрее, чем льдообразование.

Установлено, что время полупревращения водной фазы в кристаллическую гидрат-содержащую фазу для всех составов водонефтяных эмульсий практически одинаково и составляет ~60 с, что в 3 раза меньше, чем процесс льдообразования (табл. 2).

Процесс образования льда в отсутствие природного газа в водонефтяных системах протекает с меньшей скоростью при температуре 255 К, то есть в условиях более глубокого переохлаждения системы, является более продолжительным, по сравнению с гидратообразованием, что характерно для процесса гомогенной кристаллизации.

Кроме того, установлено, что снижение температуры водонефтяной системы от 266 до 262 К приводит к возрастанию константы скорости

Таблица 2. Значения кинетических показателей и температур процесса кристаллизации воды в водонефтяных системах при наличии/отсутствии (*) в системе природного газа

Объект	T_c, K	$K_c, 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{с}$
80н:20в	265	48.3	58
60н:40в	266	38.3	59
40н:60в	262	56.7	61
20н:80в	264	53.3	64
80н:20в*	255	2.8	181

кристаллизации водной фазы в 1.5 раза. Таким образом, переохлаждение системы является движущей силой процесса кристаллизации водонефтяных эмульсий с образованием в них гидрата природного газа.

4. Заключение

Таким образом, показано, что модель Колмогорова–Джонсона–Мела–Авраами подходит для описания экспериментальных данных ДС-калориметрии процесса нуклеации гидрата природного газа в водонефтяных системах. Использование модели КДМА в изучении кристаллизации водной фазы эмульсий нефти в присутствии природного газа позволило сделать следующие основные выводы:

1. Рост кристаллов гидрата на поверхности капель воды в нефти зависит от содержания воды в нефти и протекает в виде нитевидного однонаправленного роста – при низкой обводненности нефти (< 40 мас.%), либо с полным захватом поверхности водной капли (> 60 мас.%);

2. Показатель Авраами косвенно характеризует преобладающий процесс при кристаллизации системы «вода–нефть–природный газ»: при значении $n < 3$ в эмульсии происходит преимущественное образование гидрата природного газа, а при $n \geq 3$ в системе преобладает образование льда;

3. Скорость кристаллизации эмульсий нефти с образованием гидрата природного газа в 13–20 раз превышает скорость льдообразования в эмульсии.

Полученные экспериментальные данные позволяют углубить уровень знаний о кинетике, механизмах нуклеации гидратов природного газа в водонефтяных системах, и могут быть использованы при моделировании процесса гидратообразования в водонефтяной эмульсионной среде.

Знание фундаментальных физико-химических параметров процесса образования ги-

дратов природных газов в обратных эмульсиях нефтей является одним из ключевых факторов успешного и эффективного освоения высокообводненных нефтегазовых месторождений, расположенных в регионах Крайнего Севера, Восточной Сибири и Арктики.

В прикладном значении результаты исследования особенностей и отличий процесса образования гидратов природного газа в эмульсиях нефтей могут быть полезны при создании научных основ новых технологий совместной транспортировки нефти и гидратированного в ней природного газа.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников лаборатории техногенных газовых гидратов за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов статьи (н. с. М. Е. Семенов, в. н. с. И. К. Иванова).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Carroll J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*. Oxford, UK: Gulf Professional Publishing; 2020. 392 p.
2. Maninder K., Zhenyuan Y., Praveen L. A Review of clathrate hydrate nucleation. *Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(12): 11176–11203. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03238>
3. Straume E. O., Morales R., Sum A. K. Perspectives on gas hydrates cold flow technology. *Energy & Fuels*. 2019;33(1): 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02816>
4. Ribeiro C. P., Lage P. L. C. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. *Chemical Engineering Science*. 2008;63(8): 2007–2034. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.014>
5. Englezos P., Kalogerakis N. E., Dholabhai P. D., Bishnoi P. R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chemical Engineering Science*. 1987;42(11): 2659–2666. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)87016-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87016-1)
6. Song G., Li Y., Wang W., Zhao P., Jiang K., Ye X. Experimental study of hydrate formation in oil-water systems using a high-pressure visual autoclave. *AIChE Journal*. 2019;65(9): e16667. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.16667>
7. Liu Z., Song Y., Liu W., Lang C., Zhao J., Li Y. Formation of methane hydrate in oil–water emulsion

governed by the hydrophilic and hydrophobic properties of non-ionic surfactants. *Energy & Fuels*. 2019;33(6): 5777–5784. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01046>

8. Talatori S., Barth T. Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012;80(1): 32–40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.10.010>

9. Avrami M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*. 1940;8(2): 212–224. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1750631>

10. Palodkar A. V., Mandal S., Jana A. K. Modeling growth kinetics of gas hydrate in porous media: Experimental validation. *Energy & Fuels*. 2016;30(9): 7656–7665. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01397>

11. Susilo R., Ripmeester J. A., Englezos P. Methane conversion rate into structure H hydrate crystals from ice. *AIChE Journal*. 2007;53(9): 2451–2460. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.11268>

12. Naeiji P., Varaminian F. Differential scanning calorimetry measurements and modeling of methane + THF hydrate growth kinetics based on non-equilibrium thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;263: 22–30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.107>

13. Choupin T., Fayolle B., Régnier G., Paris C., Cinquin J., Brule B. A more reliable DSC-based methodology to study crystallization kinetics: Application to poly(ether-ketone-ketone) (PEKK) copolymers. *Polymer*. 2018;155: 109–115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.060>

14. Tan C., Zhu J., Wang Z., Zhang K., Tian X., Cai W. The crystallization kinetics of Co doping on Ni–Mn–Sn magnetic shape memory alloy thin films. *RSC Advances*. 2018;8(45): 25819–25828. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ra04618b>

15. Derkach S. R., Kolotova D. S., Simonsen G., Simon S. C., Sjöblom J., Andrianov A. V., Malkin A. Y. Kinetics of crystallization of aqueous droplets in water-in-crude oil emulsions at low temperatures. *Energy & Fuels*. 2018;32(2): 2197–2202. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03457>

16. Liu Z., Liu W., Lang C., Li Y., Yang M., Zhao J., Song Y. DSC studies of methane hydrate formation and dissociation in water-in-mineral oil emulsions. In: *Proc. 16th International Heat Transfer Conference (IHTC-16)*. 2018, 10–15 August, Beijing, China: 2018. p. 1607–1613. DOI: <https://doi.org/10.1615/ihtc16.cat.023453>

17. Drelich A., Dalmazzone C., Pezron I., Liggieri L., Clause D. DSC (Differential Scanning Calorimetry) used to follow the evolution of W/O emulsions versus time on ground and in space in the ISS. *Oil & Gas Sciences and Technology – Revue d'IFP Energies Nou-*

velles. 2018;73(16): 1–9. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2018003>

18. Leister N., Karbstein H. Evaluating the stability of double emulsions – A review of the measurement techniques for the systematic investigation of instability mechanisms. *Colloids and Interfaces*. 2020;4(8): 1–18. DOI: <https://doi.org/10.3390/colloids4010008>

19. Koryakina V.V., Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I., Fedorova A.F., Shits E.Y. Specific features of the growth, composition, and content of natural gas hydrates synthesized in inverted oil emulsions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017;90(8): 1258–1265. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1070427217080110>

20. Dill E. D., Folmer J. C. W., Martin J. D. Crystal growth simulations to establish physically relevant kinetic parameters from the empirical Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami Model. *Chemistry of Materials*. 2013;25(20): 3941–3951. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm402751x>

21. Сакович Г. В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время. *Ученые записки Томского университета*. 1955; 26: 103–110.

22. Гройсман А. Г. *Теплофизические свойства газовых гидратов*. Новосибирск: Наука, 1985. 95 с.

23. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Ed. P. Gabbott. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd.; 2008. 464 p.

24. Ruitenbergh G., Woldt E., Petford-Long A. K. Comparing the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equations for isothermal and linear heating conditions. *Thermochimica Acta*. 2001;378(1–2): 97–105. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(01\)00584-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(01)00584-6)

25. Stoporev A. S., Manakov A. Yu., Kosyakov V. I., Shestakov V. A., Altunina K. A., Strelets L. A. Nucleation of methane hydrate in water-in-oil emulsions: role of the phase boundary. *Energy & Fuels*. 2016;30(5):

3735–3741. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02279>

26. Kislitsin A. A., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Podenko L. S. Diffusion model of methane hydrate formation in “Dry Water”. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94(2): 405–411. DOI: <https://doi.org/10.1134/s003602442002017x>

27. Kodama T., Ohmura R. Crystal growth of clathrate hydrate in liquid water in contact with methane + ethane + propane gas mixture. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2014; 89(12): 1982–1986. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.4292>

28. Adamova T. P., Stoporev A. S., Manakov A. Y. Visual studies of methane hydrate formation on the water – oil boundaries. *Crystal Growth & Design*. 2018;18(11): 6713–6722. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00986>

29. Dong S., Liu C., Han W., Li M., Zhang J., Chen G. The effect of the hydrate antiagglomerant on hydrate crystallization at the oil–water interface. *ACS Omega*. 2020;5(7): 3315–3321. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03395>

30. Guo D., Ou W., Ning F., Fang B., Liu Z., Fang X., He Z. The effects of hydrate formation and dissociation on the water-oil interface: Insight into the stability of an emulsion. *Fuel*. 2020;266: 116980. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116980>

Информация об авторах

Корякина Владилена Владимировна, м. н. с., Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», обособленное подразделение «Институт проблем нефти и газа СО РАН», Лаборатория техногенных газовых гидратов №3, Якутск, Российская Федерация; e-mail: koryakinavv@ipng.ysn.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6650-0038>.

Шиц Елена Юрьевна, д. т. н., доцент, на пенсии; e-mail: l.u.shitz@mail.ru.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.