

На правах рукописи

Корякина Владилина Владимировна

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ
ПРИРОДНОГО ГАЗА В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2020

Работа выполнена в обособленном подразделении «Институт проблем нефти и газа СО РАН»
Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН»

Научный руководитель:

Шиц Елена Юрьевна
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Нестеров Анатолий Николаевич
доктор химических наук,
гл. науч. сотр., лаб. гидратов природных газов,
Институт криосферы Земли -
обособленное структурное подразделение Федерального
исследовательского центра «Тюменский научный центр СО
РАН», г. Тюмень

Варфоломеев Михаил Алексеевич
кандидат химических наук, доцент,
зав. каф. разработки и эксплуатации месторождений
трудноизвлекаемых углеводородов,
Институт геологии и нефтегазовых технологий,
ФГАОУ ВО «Казанский федеральный университет», г. Казань

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти
и газа (национальный исследовательский университет) им.
И.М. Губкина», г. Москва

Защита диссертации состоится «23» декабря 2020 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 022.004.02 на базе ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте iorc.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим отправлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, ученому секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 022.004.02,

кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Газовые гидраты – особый класс клатратных нестехиометрических соединений различных газов и воды, образующихся и устойчиво существующих в условиях низких температур и высоких давлений.

Среди этого класса соединений наибольший интерес, в настоящее время, вызывают широко распространенные на Земле гидраты природных газов, физико-химические свойства которых наиболее подробно изучены на примере образования гидратов при взаимодействии модельных газов (как правило, метана) и водных растворов различных веществ (солей и/или ПАВ).

Кроме объемных водных растворов, одной из естественных сред потенциального образования гидратов природных газов являются водонефтяные эмульсии и суспензии. Кинетические и термодинамические параметры нуклеации, роста и диссоциации газогидратных частиц в эмульсионных средах имеют свои отличия и особенности в виду наличия нефтяной матрицы. Так, например, вязкостные свойства нефтяной матрицы оказывают существенное влияние на продолжительность индукционного периода в процессе образования гидратов метана, скорость и степень превращения воды в клатратное соединение.

Несмотря на интенсивное изучение процесса гидратообразования в водонефтяных системах, физико-химические особенности образования и диссоциации гидратов смесей углеводородных газов, в том числе природного происхождения, в эмульсиях нефтей остаются до конца невыясненными, кроме того, не установлена взаимосвязь содержания воды и типа эмульсии с термодинамическими условиями и скоростями образования гидратов природного газа, с их устойчивостью, составом и морфологией.

Знание фундаментальных физико-химических параметров, механизма процессов образования/диссоциации, свойств гидратов природных газов, получаемых в эмульсиях нефтей является одним из ключевых факторов успешного и эффективного освоения высокообводненных нефтегазовых месторождений, расположенных в регионах Крайнего Севера, Восточной Сибири и Арктики путем создания принципиально новых методов предотвращения образования твердых отложений, а также для совместной транспортировки нефти и природного газа в суспендированной газогидратной форме.

Степень разработанности проблемы. В большинстве работ исследования кинетики, термодинамических условий гидратообразования в среде водонефтяных эмульсий, как правило, проводятся на модельных системах, например, простых гидратов метана структуры КС-I. При этом синтез гидратов осуществляется в среде обратных эмульсий нефти путем принудительного перемешивания жидкой и газовой фаз.

Было установлено, что скорость гидратообразования в эмульсиях нефтей возрастает с ростом скорости перемешивания и степени переохлаждения системы. Также было показано, что наличие нефтяной фазы в эмульсиях не влияет на термодинамические условия образования простых гидратов газов, а наличие в составе нефти асфальто-

смолопарафиновых веществ, а также синтетических ПАВ, влияет на скорость гидратообразования и морфологию растущих гидратных частиц.

Исследований кинетики и механизмов гидратообразования без принудительного перемешивания в ходе синтеза, а также состава и нативной морфологии гидратов природного газа структуры КС-II, получаемых в обратных эмульсиях нефтей без добавления синтетических эмульгаторов, во всем концентрационном диапазоне содержания водной фазы, ранее не проводилось. Кроме того, не изучалась эффективность разделения обводненной нефти посредством гидратообразования, не была исследована морфология гидратных образований, сформированных природным газом в среде эмульсий нефти.

Цель работы. Выявить физико-химические особенности и определить параметры процессов, протекающих в водонефтяных эмульсиях обратного типа, при образовании и разложении в их среде гидратов природного газа.

С этой целью в работе поставлены и решены следующие научно-исследовательские **задачи:**

1. Исследование механизмов нуклеации, кинетических характеристик процесса образования гидратов природного газа в среде эмульсий "вода-в-нефти" с содержанием водной фазы 20-80 мас.%;
2. Определение влияния количества водной фазы в эмульсиях нефти на степень ее связывания в гидрат природного газа, а также на устойчивость клатратного соединения при разложении его в среде эмульсии «вода-в-нефти»;
3. Исследование морфологии гидратов природного газа в зависимости от количества водной фазы в эмульсиях нефти и изменения дисперсности эмульсий в процессе гидратообразования;
4. Определение термодинамических условий и компонентного состава газогидратов, формирующихся в системе "вода-в-нефти – природный газ".

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования механизмов нуклеации и кинетических характеристик процесса образования гидратов природного газа в обратных эмульсиях нефти с содержанием воды 20-80 мас.%;
2. Результаты изучения процесса разложения гидратов природного газа в среде обратных эмульсий нефти;
3. Данные о термодинамических условиях образования, составе, морфологии, устойчивости гидратов природного газа, формирующихся в обратных эмульсиях нефти, с содержанием воды 20-80 мас.%.

Научная новизна результатов исследования заключается:

- Впервые определены зависимости преобладающего механизма нуклеации газогидратов и морфологии их скоплений в системе «вода-в-нефти - природный газ» от количества водной фазы в составе эмульсии нефти;
- Впервые определен стехиометрический состав гидратов природного газа, полученных в эмульсиях нефти с содержанием водной фазы от 20 до 80 мас.%;

- Впервые установлено, что в микрообъемах обратных эмульсий нефти термодинамические условия образования гидрата природного газа не зависят от наличия нефтяной матрицы.

Практическая значимость работы. Установлено, что в процессе образования гидратов природного газа и их последующим разложением в среде ВНЭ происходит эффективное (до 98 масс.%) разделение нефтяных эмульсий на непрерывные фазы, что можно практически использовать для обезвоживания добываемого нефтяного сырья.

Методология и методы исследования. Синтез гидратов природного газа в эмульсиях нефти проводился в ячейках высокого давления, разработанных в лаборатории техногенных газовых гидратов ИПНГ СО РАН.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии высокого давления проведены исследования кинетики и термодинамических условий образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти. Методом газо-адсорбционной хроматографии проведены исследования состава природного газа, а также анализ проб газовых смесей, полученных при разложении синтезированных гидратов. Методом оптической микроскопии произведен дисперсионный анализ водонефтяных эмульсий до и после процесса гидратообразования.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается достаточной сходимостью массива экспериментальных данных.

Также полученные результаты, в пределах ошибки эксперимента, согласуются с известными литературными данными.

О достоверности и значимости основных результатов работы также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Апробация результатов исследования. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались наIX Всероссийской научно-практической конференции «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-востока России» (10-12 апреля, 2019, г.Якутск), Всероссийском форуме научной молодежи ЭРЭЛ-2016 – работа была отмечена Дипломом I степени (ЯНЦ СО РАН, 21-25 ноября, 2016, г. Якутск), XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2019” – результаты работы были отмечены Дипломом за Лучший доклад (8-12 апреля, 2019, г.Москва).

Реализация работы. Работа выполнена в соответствии с научными направлениями ФГБУН Института проблем нефти и газа СО РАН и является составной частью программы фундаментальных исследований программы СО РАН: IX.131.4. «Научные основы формирования сырьевой базы традиционных и нетрадиционных источников углеводородного сырья в Сибири в XXI веке», по направлению IX.131. «Геология месторождений углеводородного сырья, фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа, научные основы формирования сырьевой базы традиционных и

нетрадиционных источников углеводородного сырья» (2013-2016 гг. № гос.регистрации 01201356857 и в 2017-2020 гг. № гос.регистрации АААА-А17-117040710035-7).

Личный вклад автора состоит в изучении и анализе современной отечественной и зарубежной научной литературы применительно к изучаемому объекту. Определение цели и задач работы осуществлялась совместно с руководителем.

Синтез газогидратов в ЯВД и ДСК-калориметре, а также аналитические исследования газовых фаз осуществлялись совместно с соавторами.

Обработка полученных данных проведена самостоятельно, а их интерпретация - совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации по теме диссертации. Результаты исследований отражены в 14 публикациях, включая 7 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, и 7 – в материалах конференций различного уровня.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 7 "Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация" и п.11 «Физико-химические основы процессов химической технологии»паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 129страницах и состоит из введения, 4-х глав, выводов, библиографического списка из 149 наименований и 5 приложений. Содержит 32 рисунка и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** приводится обзор сведений о структуре и морфологии газовых гидратов, термодинамических условиях их образования, а также современных данных о кинетике образования и разложения гидратов углеводородных газов в эмульсионных системах.

Исследованиям процесса гидратообразования в водонефтяных эмульсиях посвящено большое количество как российских, так и зарубежных работ, авторами которых являются: Greaves D., Sloan D., Sum K.A., Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Talatori S, Turner D., Palermo T., Melchuna A., Dalmazonne D. и др.

В литературном обзоре показано, что важную роль в процессах гидратообразования играют поверхностно-активные вещества: так, например, природные ПАВ нефтей (асфальтены, нафтены, смолы) влияют на скорость и период индукции процесса образования гидратов метана (Sum K.A., 2012), а синтетические ПАВ – изменяют морфологию гидратов, растущих в среде водонефтяных эмульсий (Delgado-Linares J.G, 2013).

Также показано (Talatori, 2008), что скорость образования гидрата метана в эмульсиях нефти зависит от типа эмульсии и скорости перемешивания системы: в обратных эмульсиях нефти скорость образования гидратов метана выше, чем в прямых эмульсиях, и существенно увеличивается при возрастании скорости перемешивания эмульсии.

Показано, что при высокой обводненности нефти (более 80 об.%) гидратообразование может приводить к самопроизвольной инверсии эмульсии, то есть к смене обратного типа эмульсии в прямой (Talatori, 2012).

В работах (Stoporev A.S., 2014; Xingang Li, 2015) была изучена роль нефтяной матрицы эмульсий в процессе образования гидратов метана, пропана. Было установлено, что в процессах образования гидратов простых газов нефть выступает индифферентной фазой и не влияет на P,T-условия их образования.

Таким образом, показано, что в большинстве работ объектами являются синтетические гидраты простых газов, которые получают в системах обратных эмульсий нефти с добавками синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ). Процесс синтеза газогидратов осуществляется принудительным перемешиванием, что существенно повышает скорость, но искажает данные о реальном механизме процесса гидратообразования в водонефтяных эмульсиях, и делает невозможным изучать нативную морфологию гидратных образований.

Кроме того, показано, что исследований кинетики и механизмов гидратообразования без принудительного перемешивания в ходе синтеза, а также состава и нативной морфологии гидратов природного газа, получаемых в обратных эмульсиях нефтей без добавления синтетических эмульгаторов во всем концентрационном диапазоне содержания водной фазы, не проводилось.

Во **второй главе** приведена экспериментальная часть работы, в которой описаны объекты, методики приготовления эмульсий нефти, синтеза гидратов, а также методы исследования физико-химических свойств и характеристик изучаемых систем.

Объектом исследования являлись гидраты природного газа, полученные в обратных эмульсиях нефти.

Гидрат-формирующей средой являлись водонефтяные эмульсии (ВНЭ) в широком диапазоне массовых соотношений нефти (н) и воды (в): 20н:80в, 40н:60в, 60н:40в и 80н:20в.

Для получения гидрат-формирующей среды, в качестве которой выступали водонефтяные эмульсии, дистиллированная вода и нефть Иреляхского газонефтяного месторождения Республики Саха (Якутия, Россия, плотностью $0,869 \text{ г/см}^3$, содержащая 1,47 мас.% парафинов, 0,3 мас.% асфальтенов, 10,4 мас.% смол) смешивались без использования синтетических эмульгаторов в емкости роторной мешалкой со скоростью 11000 об/мин в течение 30 минут.

Установлено, что изучаемые ВНЭ, во всем выбранном диапазоне массовых соотношений компонентов, по типу непрерывной фазы относятся к обратным эмульсиям «вода-в-нефти». Высокая вязкость, отсутствие проводимости, а также нерастворимость в воде и растекание в бензине свидетельствуют о том, что состав эмульсии 20н:80в является

критическим, то есть близким к точке инверсии эмульсии и перехода от типа «вода-в-нефти» в тип «нефть-в-воде».

Установлено, что все образцы полученных водонефтяных эмульсий отличаются хорошей агрегативной стабильностью в течение нескольких десятков суток, что является достаточным для получения достоверных данных по синтезу газогидратов в среде исследуемых эмульсий. Все образцы водонефтяных эмульсий до проведения экспериментов выдерживались в течение суток.

В качестве газа-гидратообразователя использовался природный газ 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, Средневилуйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) Республики Саха (Якутия).

Синтез гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях осуществлялся в экспериментальной ячейке высокого давления (ЯВД), объемом 1113 см³, которая была разработана и изготовлена в ИПНГ СО РАН.

Каждый образец ВНЭ, известного состава, массой 30 г помещался в полипропиленовую емкость, объемом 500 см³, которая устанавливалась в ЯВД. После вакуумирования ЯВД, в нее нагнетался природный газ до давления 7,5 МПа. Охлаждение ЯВД производилось в программируемом инкубаторе-холодильнике SANYO MIR-254.

Насыщение нефтяной фазы природным газом проводилось при температуре 288 К в течение суток. Затем, температура понижалась с линейной скоростью 0,1 К/мин до 263 К. Выдерживание ЯВД при 263 К осуществлялось до конца синтеза. За окончание процесса синтеза гидратов считали отсутствие падения давления газа в ЯВД в течение суток.

В ходе эксперимента по получению синтетических гидратов в ЯВД были получены кинетические кривые газопоглощения α_{macro} (моль).

Определение P,T-условий, кинетических параметров процессов кристаллизации/разложения гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий, а также кристаллизации водной фазы эмульсии состава 80н:20в в лед, проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия). Полученные ДСК-термограммы были использованы для построения кинетических кривых степеней превращения α_{micro} водной фазы в гидратную в среде эмульсий нефти, и обработаны согласно уравнению Авраами-Ерофеева-Колмогорова, константы скорости фазовых превращений рассчитаны согласно формуле Саковича.

Анализ формы пиков кристаллизации водной фазы в ВНЭ был осуществлен по аналогии со сравнительным анализом кривых распределений по коэффициенту асимметрии Пирсона.

На основании цифровых микрофотографий водонефтяных эмульсий, полученных с помощью оптического микроскопа «Olympus VX 41», были произведены количественные подсчеты и построены кривые распределения водных капель по размерам до и после гидратообразования, что использовалось для определения особенностей механизма кристаллизации водной фазы ВНЭ в гидрат природного газа.

Состав природного газа и газов, вошедших в состав сформированных гидратов, был определен методом газо-адсорбционной хроматографии на газовом хроматографе GC-2010 Plus ATF (Shimadzu, Япония) по ГОСТ 31371.7-2008. Степень насыщения c_i гидратной фазы i -компонентом природного газа подсчитана как отношение содержания компонента в газе, извлеченном при разложении гидрата, к его исходному количеству в природном газе.

В **третьей главе** обсуждаются результаты исследований кинетических параметров и особенностей механизмов образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти с содержанием водной фазы 20-80 мас. %.

Установлено, что кривая газопоглощения в водонефтяных эмульсиях с содержанием водной фазы 20,40,60 и 80 мас. % состоит из трех интервалов: индукции, гидратообразования и завершения процесса гидратообразования (рисунок 1).

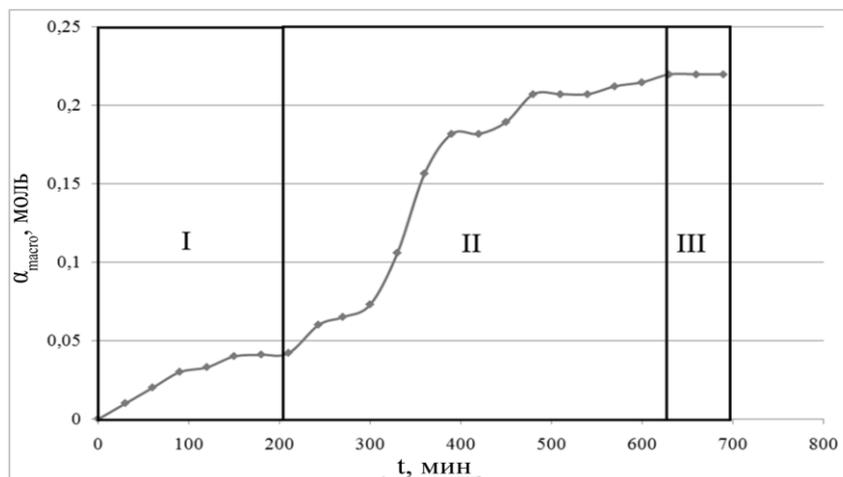


Рисунок 1 - Кинетическая кривая газопоглощения $\alpha_{газo}$ эмульсии состава 40н:60в в ЯВД, интервалы: I – индукции, II – гидратообразования, III – завершения процесса гидратообразования

Показано, что с увеличением количества воды в составе эмульсий продолжительность интервала индукции удлиняется в 3 раза (таблица 1). Вероятно, худшая растворимость газа в воде, чем в нефти, вызывает удлинение времени насыщения водонефтяных эмульсий газом-гидратообразователем до концентраций, достаточных для инициирования процесса гидратообразования.

Таблица 1 – Продолжительности интервала индукции (интервал I) при образовании гидратов природного газа из водонефтяных эмульсий с различным содержанием воды

Содержание воды в эмульсии, мас. %	Продолжительность интервала индукции, мин
20	45-120
40	180-285
60	250-300
80	280-330

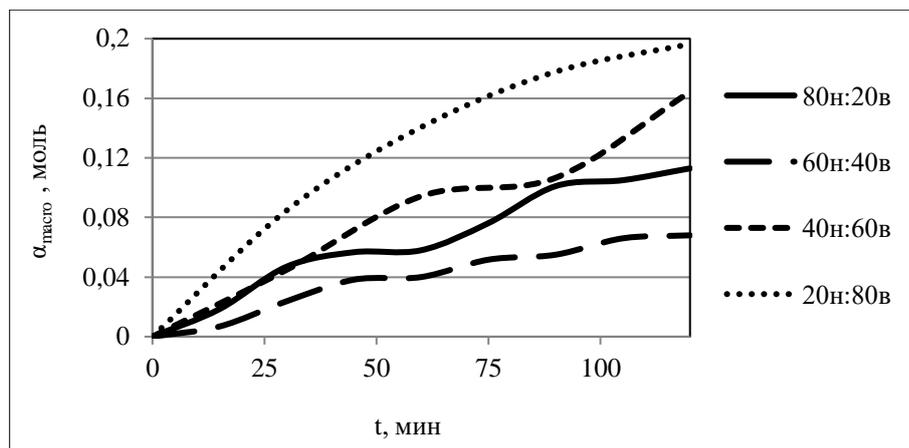


Рисунок 2 - Кинетические кривые газопоглощения α_{macro} водонефтяных эмульсий в интервале гидратообразования (интервал II)

Установлено, что в интервале II – гидратообразования, поглощение природного газа α_{macro} эмульсией состава 20H:80V имеет вид типичной кривой адсорбции (рисунок 2).

Видно, что в эмульсиях состава 40H:60V, 60H:40V и 80H:20V кривые газопоглощения представляют собой сумму нескольких адсорбционных кривых, в которых интенсивное газопоглощение чередуется со стадией замедления, длительностью 20-30 минут.

Таким образом, с уменьшением содержания воды в эмульсии роль диффузии гидратообразователя – природного газа, сквозь нефтяную матрицу к зонам роста гидратов становится существенной.

Кинетические параметры процесса образования гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях изучались по ДСК-термограммам охлаждения и нагревания. На рисунке 3 представлена типичная ДСК-термограмма водонефтяных эмульсий в присутствии природного газа в процессе их охлаждения (сегмент Exo.) и нагревания (сегмент Endo.). Все ДСК-термограммы образцов эмульсий имеют идентичный характер.

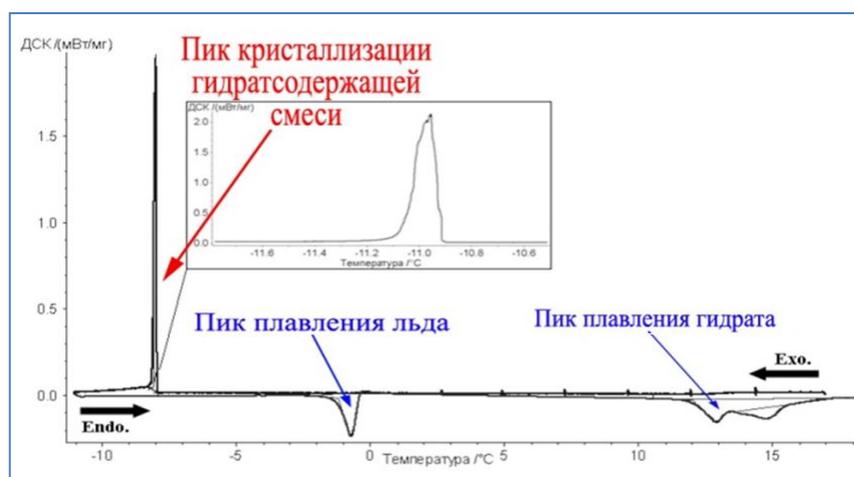


Рисунок 3 – Типичная ДСК-термограмма охлаждения (сегмент Exo.) и нагревания (сегмент Endo.) водонефтяных эмульсий в присутствии природного газа

Установлено, что на сегменте охлаждения ДСК-термограмм всех эмульсий в присутствии природного газа зарегистрирован один асимметричный экзотермический сигнал, а в сегменте нагревания два последовательных и независимых эндотермических эффекта – плавления льда и разложения гидрата природного газа (рисунок 3). Таким образом, показано, что в водонефтяных эмульсиях формируется гидратосодержащая смесь, состоящая из фаз льда и гидрата природного газа.

Установлено, что в эмульсии нефти состава 80н:20в пик образования льда в отсутствие природного газа характеризуется низкой степенью асимметрии и имеет черты классической кривой Гаусса (таблица 2).

Из таблицы 2 видно, что присутствие в системе природного газа приводит к появлению асимметрии пика кристаллизации, степень которой возрастает с увеличением содержания воды в эмульсии нефти. Таким образом, асимметрия пика кристаллизации эмульсий нефти обусловлена наличием в системе природного газа.

Таблица 2 – Средние значения коэффициента асимметрии Пирсона A_{sp} пиков кристаллизации на ДСК-граммах водонефтяных эмульсий в присутствии/отсутствии природного газа

Образец эмульсии	A_{sp}	Степень асимметрии пика кристаллизации
80н:20в без природного газа	0,11	Очень низкая
80н:20в в присутствии природного газа	0,25	Низкая
60н:40в в присутствии природного газа	0,37	Умеренная
40н:60в в присутствии природного газа	0,42	Умеренная
20н:80в в присутствии природного газа	0,62	Выраженная

Известно, что форма ДСК-пиков определяется, в том числе, механизмами процесса кристаллизации. Установлено, что пик кристаллизации водонефтяной эмульсии состава 80н:20в характеризуется низкой степенью асимметрии, что свидетельствует об обособленном гомогенном замерзании капель водной фазы, равномерно распределенных в нефти.

Видно (таблица 2), что в эмульсии 20н:80в форма пика имеет выраженную асимметрию и характеризуется резким началом и растянутым завершением, что характерно для теплового эффекта замерзания капель флокулированных друг с другом, передача кристаллизации между которыми происходит за счет их пространственной близости гетерогенно от капли к капле.

Таким образом, показано, что кристаллизация эмульсии нефти, содержащей 20 мас.% воды, протекает по микрореакторному механизму, при содержании воды 40-60 мас.% механизм зарождения кристаллов - смешанный, а при содержании воды 80 мас.% капли водной фазы кристаллизуются по эстафетному механизму.

Установлено, что при повышении количества водной фазы в эмульсиях нефти и переходе от микрореакторного механизма кристаллизации к эстафетному возрастает

параметр Аврами $n_{кр}$ (таблица 3), что связано с увеличением степеней свободы этого процесса и изменением направлений процесса кристаллизации водной фазы эмульсий нефти.

Так, более низкие значения параметра $n_{кр}$ обусловлены протеканием кристаллизации на поверхности капель водной фазы, то есть с процессами гидратообразования, регулируемых фактором диффузии молекул газа к границе раздела фаз. Тогда как высокие значения $n_{кр}$, в отсутствие природного газа в системе, связаны с превращением всего объема водных капель в лед.

Таблица 3 – Значения параметра Аврами $n_{кр}$ процесса кристаллизации водонефтяных эмульсий с различным содержанием водной фазы в присутствии природного газа и в его отсутствии (*) (R^2 – величина достоверности аппроксимации)

Объект	$n_{кр}$	R^2
80н:20в	2,5	0,998
60н:40в	2,5	0,999
40н:60в	2,7	0,997
20н:80в	3,9	0,984
80н:20в*	4,2	0,999

Видно, что чем ниже значение параметра $n_{кр}$, тем выше степень связывания воды в гидратную форму (рисунок 4). Таким образом, установлено, что показатель Аврами находится в обратной зависимости от степени связывания водной фазы эмульсий в гидрат природного газа γ .

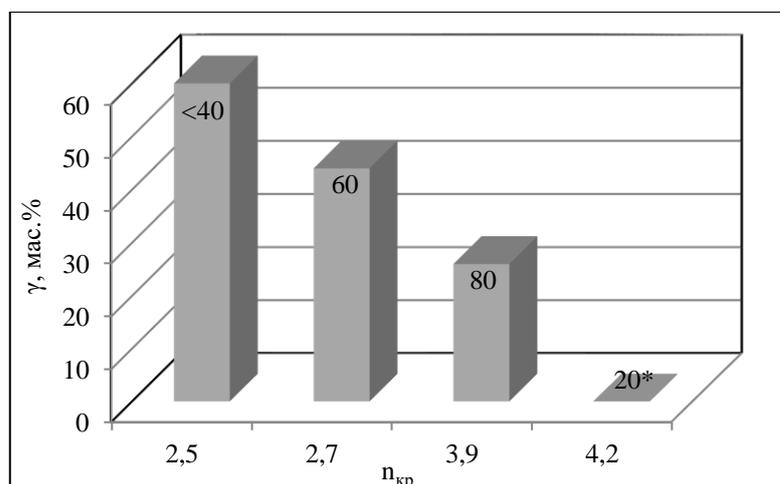


Рисунок 4 – Зависимость степени связывания воды в составе эмульсии нефти в гидрат природного газа γ от параметра Аврами $n_{кр}$ (цифрами указано содержание воды в эмульсии, мас.%)

Показано, что преобладающим процессом кристаллизации водной фазы эмульсий нефти с образованием гидратсодержащей смеси при высоких значениях параметра Аврами является формирование льда, а при низких – процесс образования гидрата природного газа.

Таким образом, процессы образования гидрата природного газа и льда являются конкурирующими и регулируются содержанием водной фазы в эмульсии нефти.

Известно, что процесс гидратообразования имеет стохастическую природу, движущей силой которого, в том числе, при образовании гидратов метана в эмульсиях нефтей, является переохлаждение системы – разность между равновесной температурой гидратообразования и наблюдаемой в эксперименте ДСК температурой кристаллизации.

Различия в природе процессов образования льда и газогидрата в эмульсиях нефти приводят к увеличению температуры и скорости гидратообразования по сравнению с льдообразованием.

Видно (рисунок 5), что в отсутствие природного газа в водонефтяной эмульсии состава 80н:20в наблюдается фазовый переход воды в лед при температуре 255 К, тогда как природный газ связывает водную фазу эмульсий в гидрат в диапазоне температур от 262 до 266 К.

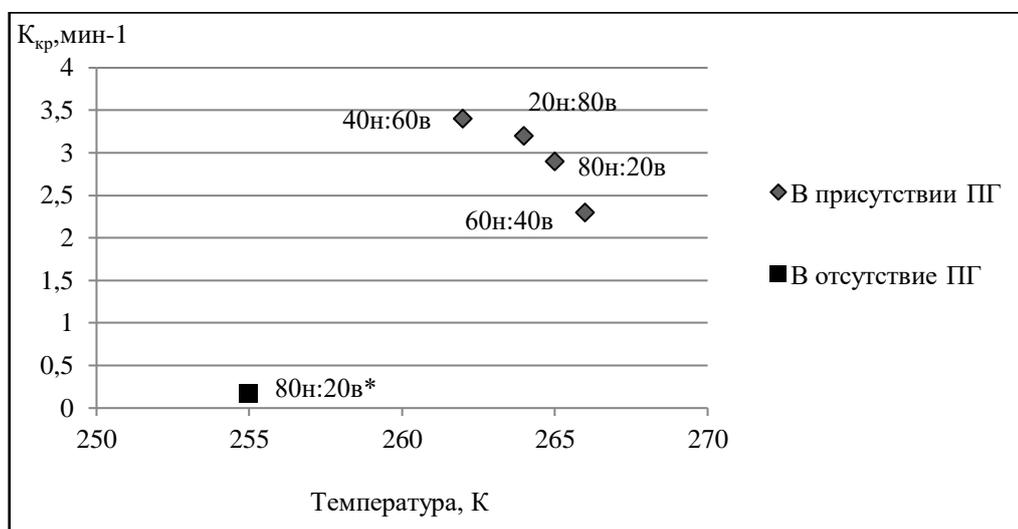


Рисунок 5 – Зависимость констант скоростей кристаллизации водной фазы $K_{кр}$ эмульсий нефти в присутствии и отсутствии (*) природного газа от температуры

Установлено, что значения констант скоростей процесса кристаллизации эмульсий нефти всех составов, в присутствии природного газа, составляют 2,3-3,4 мин⁻¹, что в 13-20 раз превышает этот показатель для эмульсии состава 80н:20в, не содержащей природный газ.

Показано, что температурные условия гидратообразования в эмульсиях нефтей не зависят от содержания водной фазы и регулируются переохлаждением, способствующим повышению скорости образования в них гидратов природного газа. Установлено, что охлаждение системы «водонефтяная эмульсия – природный газ» с 266 до 262 К приводит к линейному увеличению константы скорости образования гидратов природного газа в 1,5 раза (рисунок 5).

Как правило, по значениям констант скоростей разложения судят о термической устойчивости газогидратов.

Установлено, что гидраты природного газа, полученные в эмульсиях нефти, в 2-2,5 раза устойчивее, чем синтезированные из дистиллированной воды (рисунок 6).

Максимальной устойчивостью обладают гидраты природного газа, полученные в эмульсиях нефти с содержанием воды 80 мас.%.

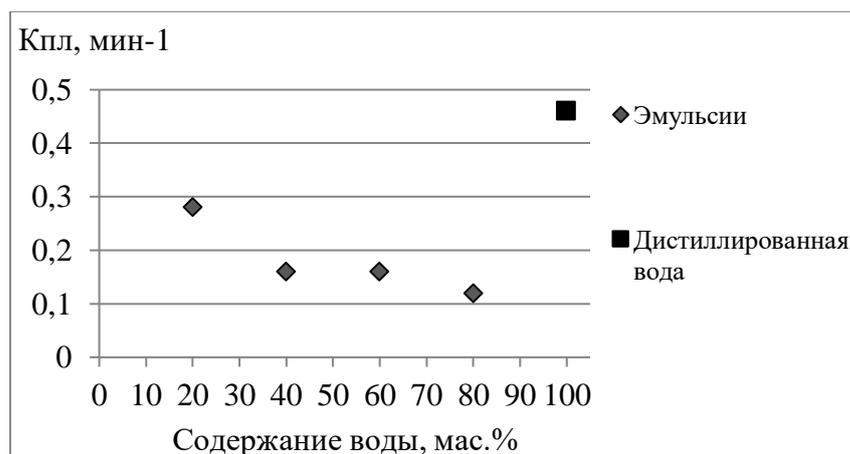


Рисунок 6 - Константы скоростей разложения гидратов природного газа $K_{пл}$, синтезированных в эмульсиях нефти и в дистиллированной воде

Таким образом, показано, что чем выше содержание воды в эмульсии нефти, тем выше устойчивость формируемых гидратов природного газа.

Вероятно, что возрастание устойчивости гидратов природного газа, формируемых в среде эмульсий нефти с различным содержанием водной фазы, связано с изменением их морфологии. Так, установлено, что в эмульсиях с 20 мас.% воды образуются тонкодисперсные легкоплавкие гидраты, тогда как в эмульсиях, содержащих 80 мас.% воды, растут агломераты гидратов, разлагающиеся медленнее.

Известно, что разложение гидратосодержащих частиц в эмульсиях, в зависимости от их смачиваемости и антиагломерирующей активности нефти, может приводить к коалесценции водных капель с укрупнением их конечных размеров, вплоть до разделения нефтяной эмульсии на непрерывные фазы.

Установлено, что последовательное протекание процессов образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти с содержанием водной фазы 60 и более мас.% приводит к увеличению средних размеров капель воды на 2-6 мкм (таблица 4).

Таблица 4 – Среднечисленные (D_n) диаметры водных капель эмульсий нефти и коэффициент уравнения Розина-Раммлера a для описания кривых распределения до и после гидратообразования в эмульсиях нефти с различным содержанием воды ω

Содержание воды в эмульсии, ω , мас.%	До гидратообразования, мкм		После гидратообразования, мкм	
	D_n , мкм	a	D_n , мкм	a
20	15,60±7,65	3,6	14,65±8,48	2,7
40	15,42±9,17	3,4	14,98±7,84	3,6
60	16,17±8,74	3,4	18,55±8,97	3,8
80	17,74±11,39	3,2	23,02±10,70	4,1

Установлено, что проводимость во всех образцах до и после гидратообразования отсутствует. Таким образом, в результате образования гидрата природного газа тип эмульсии нефти не изменяется и сохраняется в виде «вода-в-нефти».

Таким образом, в процессе гидратообразования происходит слияние некоторой доли капель воды с укрупнением их конечного диаметра после разложения гидрата.

На рисунке 7 видно, что в результате цикла образования/разложения гидрата природного газа в эмульсии нефти образуются составные капли – мелкие капли воды внутри крупных капель водной фазы эмульсии. Их образование, по-видимому, происходит при слиянии капель водной фазы, в ходе которого мелкие капли сохраняют свои границы раздела фаз благодаря повышенным концентрациям ПАВ, и таким образом, включаются внутрь капли без разрушения границ раздела фаз.

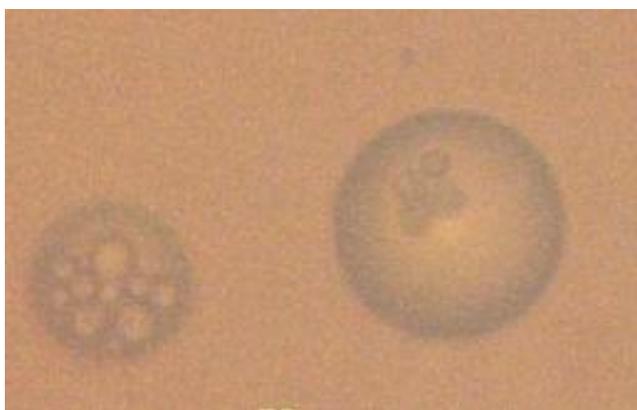
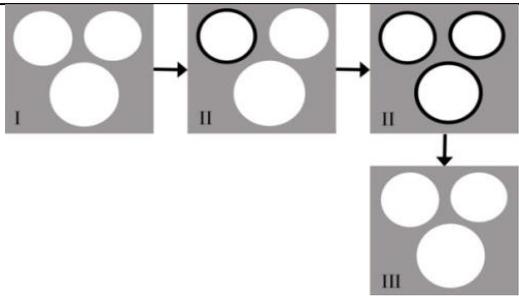
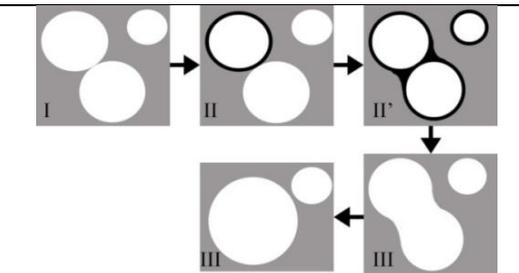
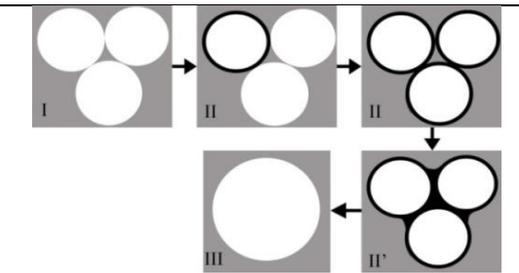


Рисунок 7 – Составные капли эмульсии 40н:60в после цикла образования/разложения гидрата природного газа в ее среде. Видны множественные капли внутри крупной водной капли

Таким образом, в результате цикла образования/разложения гидратов природного газа в среде водонефтяных эмульсий процессу слияния подвергаются преимущественно капли бóльших и средних размеров, а мелкие капли не проявляют большой склонности к слиянию. В итоге процесс слияния капель приводит к уменьшению степени полидисперсности эмульсионной системы, о чем свидетельствует увеличение коэффициента Розина-Раммлера a в цикле образования/разложения гидратов (таблица 4).

Таким образом, механизм образования гидратов природного газа в эмульсиях определяется количеством воды в их составе и протекает по микрореакторному типу с образованием слабоустойчивых тонкодисперсных гидратов, либо по эстафетному пути с коалесценцией капель воды и образованием устойчивых гидратосодержащих агломератов (таблица 5).

Таблица 5 – Механизм образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти с различным содержанием водной фазы. Стадии: I - до гидратообразования, II - гидратообразование, II' - гидратообразование с агломерацией, III - разложение гидрата

I. Количество воды в эмульсии нефти (менее 40 мас.%)	
	<p>«Микрореакторный» механизм кристаллизации (II):</p> <ul style="list-style-type: none"> - низкая степень свободы кристаллизации ($n_{кр}=2,5$); - образуются тонкодисперсные, слабоустойчивые газогидратные частицы ($K_{пл}= 0,28 \text{ мин}^{-1}$); <p>Без укрупнения капель после гидратообразования (III) – сохранение стабильности эмульсии</p>
II. Количество воды в эмульсии нефти (40-60 мас.%)	
	<p>Смешанный механизм:</p> <ul style="list-style-type: none"> - $n_{кр}=2,7$; - образуются гидраты средней устойчивости ($K_{пл} = 0,16 \text{ мин}^{-1}$). <p>С укрупнением капель после гидратообразования (III) на 0-2 мкм – дестабилизация эмульсии нефти</p>
III. Количество воды в эмульсии нефти (более 60 мас.%)	
	<p>«Эстафетный» механизм:</p> <ul style="list-style-type: none"> - высокая степень свободы кристаллизации ($n_{кр}=3,9$); - образование устойчивых агломератов гидратов природного газа ($K_{пл}= 0,12 \text{ мин}^{-1}$). <p>С укрупнением капель воды до 6 мкм – потеря устойчивости эмульсии нефти</p>

В **четвертой главе** приведены результаты исследования морфологии, составов и термодинамических условий образования гидратов природного газа, получаемых в водонефтяных эмульсиях.

Установлено, что количество воды в эмульсии нефти и их текстура определяют морфологию образующихся гидратов природного газа (рисунок 8).

Видно, что газогидраты в эмульсии нефти состава 20н:80в образуются без предпочтительных направлений роста во всем объеме взаимодействующей системы и формируют слоистые островные агломераты, между которыми защемлена нефть (рисунок 8). В эмульсии состава 40н:60в на поверхности образовавшегося гидратного агломерата находится вытесненная из системы нефть. При дальнейшем уменьшении содержания воды в эмульсии до 40 и 20 мас.%, на дне сосуда образуются легкоразлагающиеся дисперсные гидраты, суспендированные в нефти.

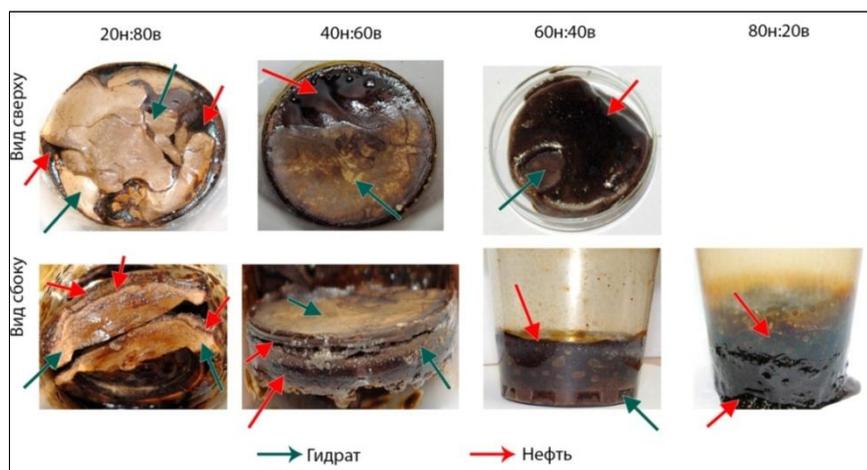


Рисунок 8 – Вид сформированных гидратов природного газа в эмульсиях нефти

В эмульсиях с высоким содержанием воды – 80 мас.%, образование слоистых форм газогидрата можно объяснить наличием однородной гелеобразной текстуры, в которой капли воды распределяются по всему объему. Формирование тонкодисперсного гидрата в эмульсиях, содержащих менее 40 мас.% воды, связано с уменьшением содержания воды в нефти и разрушением начальной текстуры исходной эмульсии.

Таким образом, при увеличении содержания водной фазы происходит формирование агломератов льда и гидрата, при разложении которых происходит слияние капель воды с укрупнением их конечного размера.

Известно, что процесс формирования газогидратов на поверхности капель воды, за счет повышенной смачиваемости гидратных частиц, может приводить к их агломерации и, соответственно, к дестабилизации эмульсий нефти с ее расслоением на составные фазы. Установлено, что разложение гидрата природного газа образовавшегося в эмульсиях нефти любого состава приводит к ее разделению на водную и нефтяную фазы (рисунок 9).

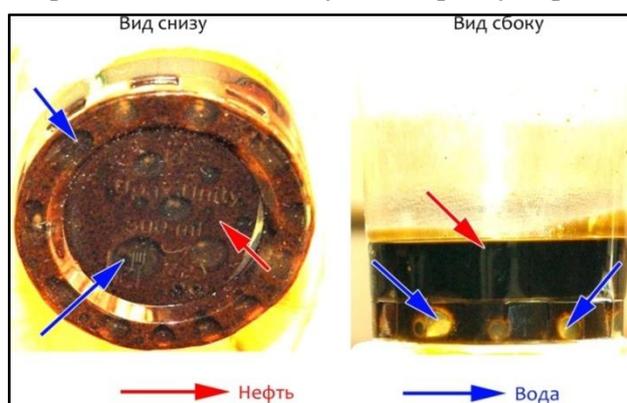


Рисунок 9 – Эмульсия нефти после разложения гидрата природного газа

Установлено, что с увеличением содержания воды в эмульсиях нефти доля водной фазы, разделяемой от состава эмульсии в процессе образования/разложения гидрата природного газа, возрастает (таблица 6).

Таблица 6 – Объемная доля водной фазы f_w , разделенной после разложения гидрата природного газа, в эмульсиях нефти с различным содержанием воды

Содержание воды в эмульсии, ω , мас.%	f_w
20	0,65
40	0,87
60	0,97
80	0,97

Видно, что при увеличении содержания воды в эмульсии с 20 до 80 мас.% объемная доля водной фазы, разделенной в процессе гидратообразования, увеличивается в 1,5 раза. Таким образом, устойчивость эмульсий нефти при образовании/разложении гидратов природного газа уменьшается в $80н:20в > 60н:40в > 40н:60в \geq 20н:80в$.

Количественный анализ содержания гидратов природного газа в гидратосодержащей смеси показал, что с уменьшением количества воды в эмульсии степень ее связывания в гидрат γ линейно увеличивается за счет роста удельной площади поверхности капель водной фазы $S_{уд}$ (рисунок 10).

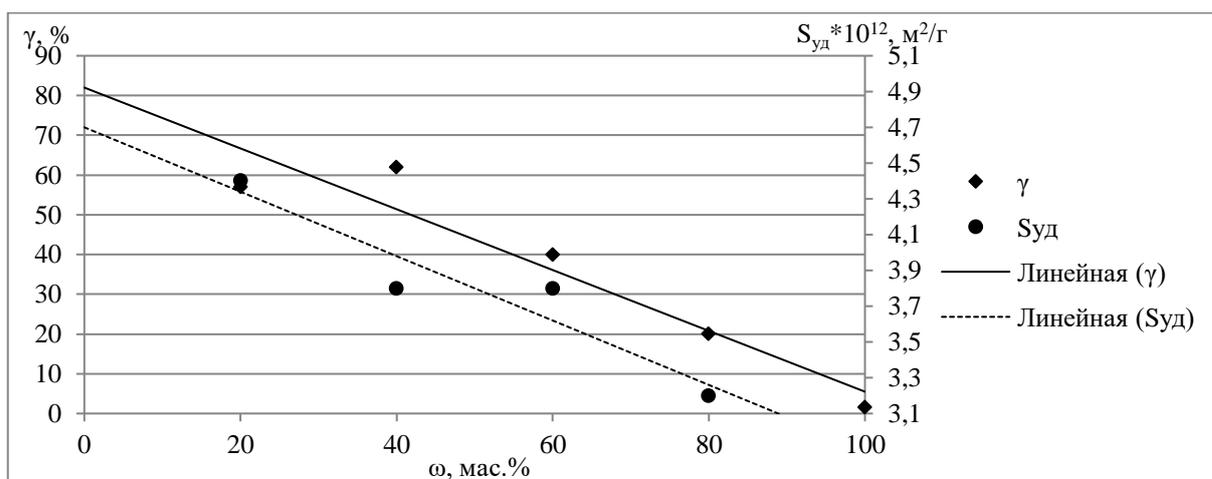


Рисунок 10 – Зависимость степени связывания воды в гидрат γ (по данным ДСК) и удельной площади капель воды $S_{уд}$ от содержания воды ω в эмульсии нефти

Видно (рисунок 10), что с ростом содержания воды от 60 до 80 мас.% в эмульсиях нефти площадь поверхности капель водной фазы $S_{уд}$ уменьшается, что приводит к падению степени связывания воды в гидрат природного газа.

Таким образом, показано, что снижение количества водной фазы в эмульсии нефти приводит к увеличению удельной площади капель воды $S_{уд}$, на которой происходит образование гидрата.

Известно, что на начальном этапе, гидрат метана формируется на поверхности капель воды в виде пленки толщиной не более 5 мкм. Расчетами показано, что толщина пленки гидрата природного газа на поверхности капель воды в эмульсиях нефти составляет 2-4 мкм.

Таким образом, процесс образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти протекает исключительно на поверхности капли воды без захвата ее внутреннего объема.

Анализ газовой фазы в составе газогидратов, синтезированных в ЯВД, показал, что гидраты содержат в своем составе метан, этан, пропан, изо-бутан и н-бутан (таблица 7) и, таким образом, представляют собой клатраты структуры КС-II.

Установлено, что степень насыщения метаном $c_i(\text{CH}_4)$ составляет 0,8-0,9, а степени насыщения этаном, пропаном, изо-бутаном и н-бутаном $c_i(\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, i\text{-C}_4\text{H}_{10}, n\text{-C}_4\text{H}_{10}) > 1$ как в гидратах природного газа, полученных в эмульсиях нефти, так и в синтезированных из дистиллированной воды (таблица 7).

Кроме того, в гидратах природного газа, полученных в эмульсиях нефти, по сравнению с гидратами на основе дистиллированной воды, степени насыщения этаном, изо-бутаном и н-бутаном в 2, 4 и 6 раз выше, соответственно.

Таблица 7 – Состав газовой фазы и степень насыщения c_i гидратообразующими компонентами гидратов природного газа, полученных из эмульсий нефти с различным содержанием воды (данные по составу эмульсии 80н:20в отсутствуют ввиду малых количеств гидрата, недостаточного для отбора газа)

Содержание воды, ω , мас.%	CH_4		C_2H_6		C_3H_8		$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$		$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	
	c , об.%	c_i	c , об.%	c_i	c , об.%	c_i	c , об. %	c_i	c , об. %	c_i
40	72,8	0,8	11,3	2,1	10,8	8,9	2,3	22,6	2,8	23,2
60	82,6	0,9	6,1	1,2	7,8	6,4	1,3	12,8	2,3	18,9
80	80,8	0,9	9,7	1,9	5,0	4,1	1,5	15,5	2,9	23,9
100 (дистиллированная вода)	83,5	0,9	5,7	1,1	9,7	8,0	0,5	5,1	0,5	4,3

Таким образом, гидраты природного газа, полученные в эмульсиях нефти, содержат в своем составе больше тяжелых гомологов, чем гидраты на основе того же газа и дистиллированной воды, и состоят из (средние значения): метана ($78,7 \pm 6,18$ об.%), этана ($9,68 \pm 3,47$ об.%), пропана ($8,13 \pm 3,38$ об.%), н-бутана ($2,53 \pm 0,49$ об.%) и изо-бутана ($1,64 \pm 0,59$ об.%). Таким образом, экспериментально определенный состав гидрата выражается как $0,79\text{CH}_4 \cdot 0,09\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0,08\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 0,02i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0,02n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 7,6\text{H}_2\text{O}$.

Расчет по программе CSMHyd показал, что состав гидратов, формируемых из дистиллированной воды и природного газа исходного состава – $0,68\text{CH}_4 \cdot 0,06\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 0,22\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 0,03i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 0,01n\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$, а его равновесное давление равно 4,50 МПа при 285К, что совпадает с таковыми, найденными экспериментально для эмульсионных систем (рисунок 3).

Таким образом, установлено, что в эксперименте ДСК в эмульсиях нефти, в ее микрообъемах, происходит образование гидрата природного газа равновесного состава, а в

ходе синтеза в ячейках высокого давления – формирование гидрата природного газа неравновесного состава (рисунок 11).

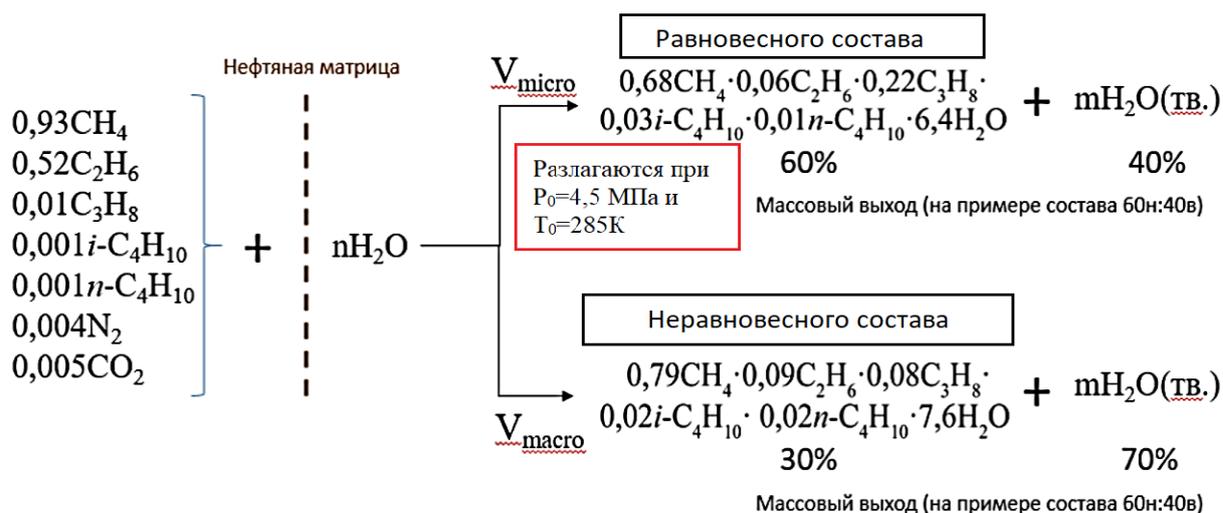


Рисунок 11 – Схема образования гидрата природного газа (Средневилюйское ГКМ) в микро- и макрообъемных количествах ВНЭ

Возможно, образование в ЯВД гидрата природного газа неравновесного состава связано с особенностями процесса его синтеза - получением в больших объемах эмульсии, в замкнутом реакторе с ограниченным объемом газа.

На основании равновесных значений температур и давлений разложения гидратов природного газа в эмульсиях нефти, экспериментально определенных методом ДСК, построена фазовая диаграмма системы «природный газ+эмульсия нефти» (рисунок 12).

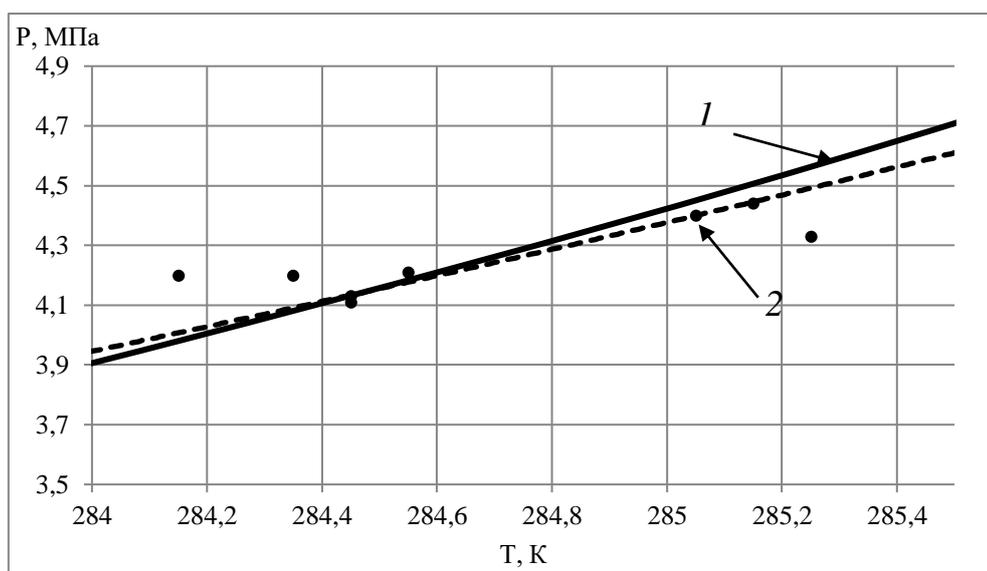


Рисунок 12 – P,T-условия существования гидратов природного газа: 1 – расчетная равновесная кривая для системы «дистиллированная вода + природный газ»; 2 – экспериментальная равновесная кривая для систем «эмульсия нефти + природный газ», полученная экстраполяцией ДСК-данных (точки)

Видно, что экспериментальная равновесная кривая гидратов природного газа в эмульсиях нефти, полученная путем экстраполяции ДСК-данных (точки), незначительно смещена в пределах ошибки относительно расчетной равновесной кривой для дистиллированной воды и газа (рисунок 12).

Таким образом, показано, что P,T-условия существования гидратов природного газа в микрообъемах эмульсий нефти не зависят от наличия нефтяной фазы, которая как было отмечено в литературе не влияет на равновесные условия образования гидрата метана. Вероятно, такой характер поведения системы в ДСК-анализе обусловлен особенностями экспериментальных условий: малыми объемами образца и постоянным составом газа-гидратообразователя – при которых реализуются равновесные условия гидратообразования.

Вопросы, связанные с изучением состава гидратов природного газа в эмульсиях нефти и P,T-условий их существования, требуют проведения дальнейших исследований.

Таким образом, получены новые данные, дополняющие блок исследований процессов гидратообразования в системах «нефть-вода-газ-гидратообразователь». Показано, что физико-химические особенности процесса образования гидратов природного газа в среде водонефтяной эмульсии являются либо экстенсивными – зависящими от содержания водной фазы в эмульсии нефти, либо – интенсивными, не зависящими от доли воды (рисунок 13).

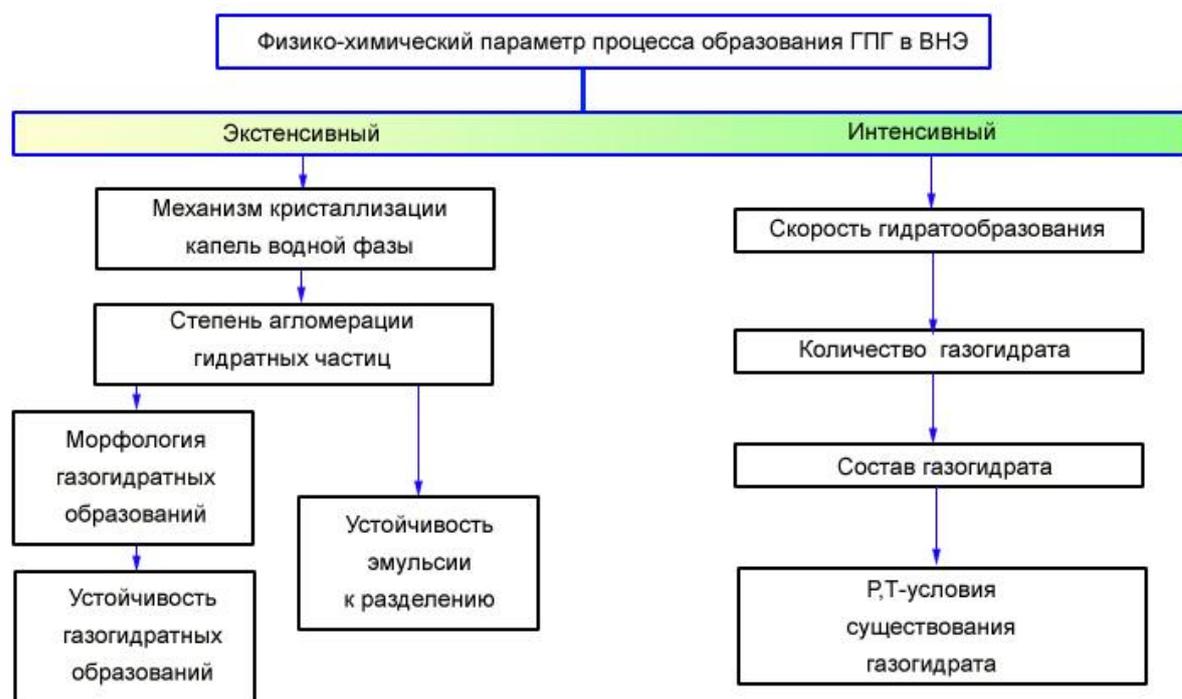


Рисунок 13 – Экстенсивные (зависящие от содержания водной фазы) и интенсивные (не зависящие от содержания водной фазы) параметры процесса образования гидратов природного газа (ГПГ) в водонефтяных эмульсиях (ВНЭ)

Эти параметры имеют иерархичность: механизм зарождения гидратных частиц определяет устойчивость как формируемых гидратных образований, так и устойчивость эмульсии к разделению, а скорость гидратообразования в конечном итоге определяет

термодинамические условия существования образуемых в эмульсиях гидратов природного газа.

В прикладном значении полученные результаты могут быть использованы в качестве дополнения к научным основам для создания новых технологий, связанных с совместной транспортировкой нефти – сырца и растворенного в ней природного газа, а также с разработкой методов разделения и обезвоживания нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

1. Установлено, что с ростом содержания воды в водонефтяной эмульсии с 20 до 80 мас.% период индукции образования гидрата из природного газа удлиняется в 3 раза;
2. Установлено, что гидраты природного газа в водонефтяной системе образуются тремя типами механизмов: микрореакторным, смешанным и эстафетным, изменение механизма нуклеации определяется количеством водной фазы в эмульсиях нефти;
3. Установлено, что скорость роста гидратов природного газа в среде эмульсий нефти, возрастает в 1,5 раза при охлаждении гидратообразующей системы с 266 до 262 К, не зависит от количества водной фазы в ее составе, и в 13-20 раз превосходит скорость процесса образования льда;
4. Показано, что в эмульсиях нефти образуются газогидраты в которых, с уменьшением содержания водной фазы от 80 до 20 мас.%, в 3 раза повышается степень связывания воды в клатратное соединение;
5. Установлено, что при содержании водной фазы в эмульсиях нефти 20-40 мас.% образуются гидраты природного газа с тонкодисперсной легко поддающейся разложению структурой, а при 60-80 мас.% - агломераты, характеризующиеся кинетической устойчивостью;
6. Установлено, что в эмульсиях нефти, вне зависимости от содержания воды, образуются гидраты природного газа кубической структуры II (КС-II), в составе которых, по сравнению с гидратами из дистиллированной воды, включено в 2 раза больше этана, в 4 раза – i-бутана и в 6 раз – n-бутана;
7. Показано, что P,T-условия существования гидратов природного газа в микрообъемах эмульсий нефти практически совпадают с равновесными условиями гидратообразования природного газа исходного состава и дистиллированной воды;
8. Установлено, что обратные эмульсии нефти с содержанием воды от 20 мас.% до 80 мас.% не претерпевают фазовой инверсии в процессе образования/разложения в их среде гидратов природного газа, а происходит лишь коалесценция водных капель эмульсий с частичным отторжением непрерывной фазы воды из нефти.

Рекомендации

Полученные экспериментальные данные позволяют углубить уровень знаний о кинетике, механизмах формирования и роста гидратов природного газа в нефтяных эмульсионных системах и могут быть использованы при лабораторном моделировании

процесса гидратообразования, и далее – для разработки научных основ технологий совместного транспорта нефти-сырца с природным газом, разделения и обезвоживания добываемого нефтяного сырья через образование/разложение гидратов природного газа в среде нефтяных эмульсий.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В дальнейшем необходимо определить влияние соотношения C1-C5 в природном газе, кинетики растворения его компонентов в нефти на термодинамические условия образования клатратных соединений.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.т.н. Шиц Елене Юрьевне за постоянную поддержку и помощь в работе, а также всем своим коллегам – сотрудникам Института проблем нефти и газа СО РАН, за помощь и участие в исследованиях, результаты которых вошли в настоящую диссертацию.

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ, В КОТОРЫХ ОТРАЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Koryakina, V.V.** Distribution of Water Droplets in Oil Emulsions before and after Hydrate Formation / **V.V. Koryakina**, N.S. Gorokhova // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2020. - Vol. 75, No. 2. – P. 130–134. DOI:10.3103/S0027131420020042
2. **Koryakina, V.V.** Usage of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami Model for the Study of the Kinetics of the Formation of Natural Gas Hydrate in Inverse Oil Emulsions / **V.V. Koryakina**, E.Yu. Shitz// Kondensirovannyye Sredy I Mezhfaznyye Granitsy = Condensed Matter and Interphases. - 2020. – Vol.22; No. 3. – P. 327-335. DOI:10.17308/kcmf.2020.22/2963
3. **Koryakina, V.** Kinetics Features of Natural Gas Hydrates Crystallization and Dissociation in Water/Crude Oil and Water/Asphaltene-Resin-Paraffin Deposit (ARPD) Emulsions / **V. Koryakina**, I. Ivanova, M. Semenov // International Journal of Oil, Gas and Coal Technology. - 2020. - Vol. 23, No.2. – P.169-185. DOI: 10.1504/IJOGCT.2020.105453.
4. **Корякина, В.В.** Состав гидратов природного газа и условия их образования в эмульсиях нефти / **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, М.Е. Семенов, Е.Ю. Шиц // Успехи современного естествознания. – 2019. - №3. - С.13-18. DOI: 10.17513/use.37064.
5. Шиц, Е.Ю. Исследование кинетики и механизма роста гидратов природного газа в эмульсиях «вода-в-асфальтосмолопарафиновых отложениях» и «вода-в-нефти» / Е.Ю. Шиц, **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, М.Е. Семенов// Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т.26, №3. – С. 295-304. DOI: 10.15372/KhUR20180305.
6. **Корякина, В.В.** Синтез гидратов природного газа в обратных эмульсиях нефти / **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, Е.Ю. Шиц // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25, №6. – С. 633-638. DOI: 10.15372/KhUR20170607.
7. **Koryakina, V.V.** Specific features of the growth, composition, and content of natural gas hydrates synthesized in inverted oil emulsions / **V.V. Koryakina**, I.K. Ivanova, M.E. Semenov, I.I. Rozhin, A.F. Fedorova, E.Yu. Shits // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2017. - Vol. 90, Issue 8. - P. 1258-1264. DOI: 10.1134/S1070427217080110.
8. **Корякина, В.В.** Исследование физико-химических особенностей образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти / **В.В. Корякина**, М.Е. Семенов, И.К. Иванова /Физико-технические проблемы добычи, транспорта и переработки

- органического сырья в условиях холодного климата: Сборник трудов II Всероссийской конференции. (Якутск, 09-11 сентября 2019). – Киров: Издательство «Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании», 2019. – С.112-115.
9. **Корякина, В.В.** Исследование устойчивости водонефтяных эмульсий при разложении гидратов природного газа / **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, М.Е. Семенов / Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции: в 2-х томах. (Якутск, 10-12 апреля 2019). – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2019. – С.235-238.
 10. Горохова, Н.С. Изучение распределения капель водной фазы в эмульсиях нефти до и после гидратообразования / Н.С. Горохова, **В.В. Корякина** /Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019» (8-12 апреля 2019)/ [Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов]. – М: МАКС Пресс, 2019. – С. 346.
 11. **Корякина, В.В.** Физико-химические особенности процесса гидратообразования в эмульсиях парафинистой нефти / **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, М.Е. Семенов / Тезисы докладов международных конференций "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций" и "Химия нефти и газа" в рамках международного симпозиума "Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций". (Томск, 01-05 октября 2018). – Томск: Издательство Томского государственного университета, 2018. – С. 753.
 12. **Koryakina, V.V.** Oil emulsions as medium of natural gas hydrate formation / **V.V. Koryakina**, I.K. Ivanova, M.E. Semenov //IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – Vol.193. 5th All-Russian Conference with International Participation on Polar Mechanics (Novosibirsk, Akademgorodok, 09-11 October 2018). Article 012035. – 5 p.
 13. **Корякина, В.В.** Исследование особенностей образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях типа "вода-в-нефти" / **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, М.Е. Семенов / Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности: материалы Всероссийской научной конференции, посвящённой 30-летию ИПНГ РАН. Сер. "Труды ИПНГ РАН (Москва): серия «Конференции»" (Москва, 11-13 октября 2017)/[Научный редактор А.Н. Дмитриевский]. – М.: Издательство: Типография ООО «Аналитик», 2017. – С.92-93.
 14. **Корякина, В.В.** Изучение кинетических параметров гидратообразования в эмульсиях парафинистой нефти / **В.В. Корякина**, И.К. Иванова, М.Е. Семенов / ЭРЭЛ-2016: материалы Всероссийской конференции научной молодежи (Якутск, 21-25 ноября 2016)/ [Редколлегия : А.Г. Федоров и др.]. – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2016. С.96-98.