

СУСПЕНЗИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В НЕФТЯХ: ЧАСТЬ 2. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.Ю. Манаков¹, Е.Ю. Шиц², О.О. Цеков³, В.В. Корякина⁴

¹Институт Неорганической Химии им. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: manakov@niic.nsc.ru

²Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», ул. Перовского 2, Якутск, Российская Федерация, 677980

E-mail: l.u.shitz@mail.ru

³ООО «Иркутская нефтяная компания», пр-кт Большой Литейный, д. 4, Иркутск, Российская Федерация, 664007

E-mail: tsekov_oo@irkutskoil.ru

⁴Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, ул. Белинского 58, Якутск, Российская Федерация, 677000

E-mail: kvladilina@mail.ru

Во второй части обзора рассматриваются вопросы, связанные с реологическими свойствами газогидратных суспензий. Рассмотрены результаты исследований показывающие, что основным фактором, определяющим адгезию гидратных частиц к стенкам и когезию частиц между собой, является наличие между ними капиллярных мостиков воды, причиной появления которых является наличие свободной воды на их поверхности. В отсутствие таких мостиков частицы легко разделяются сдвиговыми силами в потоках, при наличии – агрегируют. При приближении к температуре разложения гидратов, на их поверхности образуется пленка квазжидкой воды, это увеличивает склонность частиц гидратов к агрегации. В дальнейшем возможно превращение таких мостиков в твердый гидрат, при этом частицы срастаются и агрегат становится монолитным. Далее в обзоре рассматриваются основные модели, позволяющие рассчитать относительную вязкость газогидратных суспензий в нефтях (отношение вязкости суспензии к вязкости чистой нефти, из которой получена суспензия). Показано, что вязкость суспензии существенно зависит от свойств входящей в ее состав нефти, и не может с высокой точностью рассчитываться на основе существующих моделей. Вязкость суспензий с «влажными» частицами гидрата выше, чем с «сухими». Это хорошо видно по кривым зависимости вязкости суспензии от степени превращения воды в гидрат. На малых стадиях превращения наблюдается максимум вязкости из-за сильного взаимодействия частиц между собой, по мере превращения воды в гидрат вязкость снижается. В заключительной части рассмотрены вопросы обеспечения устойчивости перекачиваемой гидратной суспензии к оседанию частиц может. Стабильность потока может быть обеспечена в двух случаях. В достаточно быстрых турбулентных потоках частицы подерживаются во взвешенном состоянии за счет сил сдвигового напряжения (гомогенный режим течения суспензии). При наличии достаточного предела текучести нефтяной фазы реализуется гетерогенное ламинарное устойчивое течение, при котором часть частиц удерживается во взвешенном состоянии за счет наличия предела текучести, а часть оседает в нижней части трубы и продвигается в виде уплотненного слоя вместе с потоком суспензии. Границы устойчивых режимов течения рассчитываются на основании недавно разработанных моделей. В остальных случаях происходит оседание суспензии, как правило, приводящее к образованию пробок.

Ключевые слова: газовый гидрат, нефть, суспензия, реологические свойства

SUSPENSIONS OF GAS HYDRATES IN OIL: PART 2. REOLOGY

A.Yu. Manakov¹, E.Yu. Shits², O.O. Tsekov³, V.V. Koryakina⁴

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Lavrentieva Ave. 3, Novosibirsk, Russian Federation, 630090

E-mail: manakov@niic.nsc.ru

²Federal Research Center "Yakut Scientific Center SB RAS", st. Perovskogo 2, Yakutsk, Russian Federation, 677980

E-mail: l.u.shitz@mail.ru

³OOO Irkutsk Oil Company, pr-kt Bolshoy Liteyny, 4, Irkutsk, Russian Federation, 664007

E-mail: tsekov_oo@irkutskoil.ru

⁴Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Belinsky st. 58, Yakutsk, Russian Federation, 677000

E-mail: kvladilina@mail.ru

The second part of the review considers issues related to the rheological properties of gas hydrate suspensions. The results of the discussed works showing that the main factor determining the adhesion of hydrate particles to the walls and the cohesion of particles between themselves is the presence of capillary water bridges between them, the cause of which is the presence of free water on their surface. In the absence of such bridges, the particles are easily separated by shear forces in flows; in their presence, particles agglomerate. When approaching the decomposition temperature of hydrates, a film of quasi-liquid water is formed on their surface, which increases the tendency of hydrate particles to agglomerate. In the future, such bridges may transform into a solid hydrate, with the particles growing together and the aggregate becoming monolithic. Further in the review, the main models allowing to calculate the relative viscosity of gas hydrate suspensions in oils (the ratio of the viscosity of the suspension to the viscosity of pure oil from which the suspension was obtained) are considered. It is shown that the viscosity of the suspension depends significantly on the properties of the oil included in its composition, and cannot be calculated with high accuracy based on existing models. The viscosity of suspensions with "wet" hydrate particles is higher than with "dry". This is clearly seen from the curves of the dependence of the viscosity of the suspension on the degree of conversion of water into hydrate. At small stages of conversion, a maximum viscosity is observed due to strong interaction of particles with each other, as water is converted into hydrate, the viscosity decreases. In the final part, issues of ensuring the stability of the pumped hydrate suspension to particle settling are considered. Flow stability can be ensured in two cases. In sufficiently fast turbulent flows, the particles are maintained in a suspended state due to shear stress forces (homogeneous suspension flow regime). In the presence of a sufficient yield point of the oil phase, a heterogeneous laminar stable flow is realized, in which some particles are held in suspension due to the presence of the yield point, and some settle in the lower part of the pipe and move forward as a compacted layer together with the suspension flow. The boundaries of stable flow regimes are calculated based on recently developed models. In other cases, the suspension settles, usually leading to the formation of plugs.

Keywords: gas hydrate, oil, suspension, reology

Для цитирования:

Манаков А.Ю., Шиц Е.Ю., Цеков О.О., Корякина В.В. Суспензии газовых гидратов в нефтях: часть 2. реологические свойства. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 32–44. DOI: 10.6060/rcj.2024684.4.

For citation:

Manakov A.Yu., Shits E.Yu., Tsekov O.O., Koryakina V.V. Suspensions of gas hydrates in oil: part 2. reology. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 32–44. DOI: 10.6060/rcj.2024684.4.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРАТНЫХ ЧАСТИЦ

Агломерация частиц гидрата и их оседание на стенках представляют собой основной фактор, определяющий вязкость гидратной суспензии и возможность ее прокачки по трубопроводу. Основными силами взаимодействия между гидратными частицами являются классическое ван-дер-Ваальсовское взаимодействие частица-частица и капиллярные силы [1, 2]. Энергия ван-дер-Ваальсовских взаимодействий в данном случае на несколько порядков ниже капиллярных сил, далее рассматриваться они не будут.

Причина появления капиллярных сил (жидкого водного мостика между диспергированными в нефти частицами) становится понятной из рис. 1. Фактически, соединенные водными мостиками частицы гидрата притягиваются за счет сил поверхностного натяжения. Источником появления водного мостика могут быть присутствующая в системе жидкая вода, квазизжидкие пленки на поверхности частиц гидрата (появляющиеся на поверхности при приближении к равновесным условиям для данного гидрата) и капиллярная конденсация воды из газа.

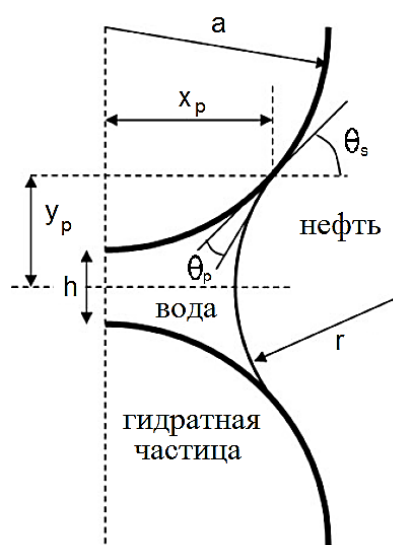


Рис. 1. Водяной мостик, соединяющий две диспергированные в нефти сферические гидратные частицы и обозначения характеризующих его переменных. Переработано из [1, 2].

В случае, если две сферические частицы разделены расстоянием H , формулы для расчета сил взаимодействия выглядят следующим образом:

$$F_s = -\pi x_p^2 \sigma \left(\frac{1}{x_p} - \frac{1}{r} \right) + 2\pi x_p \sigma (\theta_p + \theta_s),$$

где

$$r = \frac{(h/2) + 1 - (a^2 - x_p^2)^{1/2}}{\cos(\theta_p + \theta_s)},$$

$$\theta_s = \arctan \left(\frac{x_p}{(a^2 - x_p^2)^{1/2}} \right) \quad (1)$$

Все переменные в этих формулах иллюстрированы на Рис. 1. Свойства и геометрия капиллярного мостика в этом случае зависят от химического потенциала воды в гидратной частице и, соответственно, от температуры. Поэтому параметры x_p и r связаны с внешними условиями и свойствами гидрата следующим образом:

$$\sigma \left(\frac{1}{x_p} - \frac{1}{r} \right) = - \frac{\Delta H \Delta T}{T_m \bar{V}} \quad (2)$$

Здесь ΔH – разница энтальпий воды в жидкой и гидратной фазах, ΔT – переохлаждение, т.е. разница между текущей температурой и равновесной температурой гидрата при данном давлении, T_m – равновесная температура гидрата при данном давлении, $\bar{V}$ – мольный объем воды. В частности, из этой формулы следует, что сила капиллярного притяжения между частицами гидрата будет увеличиваться при уменьшении переохлаждения. Экспериментально это подтверждено, например, в [3, 4]. На качественном уровне быстрое уменьшение величины капиллярных сил при понижении температуры можно связать с исчезновением квазизжидкого слоя воды на поверхности частиц. Силы адгезии твердое-твердое близки по абсолютному значению к капиллярным силам. Известно, что при течении суспензий возникают сдвиговые силы, противодействующие слипанию частиц. Расчеты авторов [1] свидетельствуют, что типичные для трубопроводов сдвиговые напряжения достаточны для разделения частиц, взаимодействующих силами ван-дер-Ваальса и совершенно недостаточны для частиц, удерживаемых капиллярными силами или силами адгезии. Необходимые для этого силы сдвига в реальных условиях не встречаются.

Наличие некоторых добавок в растворах оказывает значительное влияние на силы взаимодействия между частицами. Именно на этом основано действие упоминавшихся выше антиагломерантов. Если говорить о механизме их действия, то можно выделить три возможных варианта: (а) создание стерического барьера, не позволяющего соприкасаться поверхностям частиц, (б) увеличение угла смачивания частиц гидрата водой (поверхность гидрата становится смачиваемой нефтью) и

(в) уменьшение поверхностного натяжения на границе вода-нефть.

Далее рассмотрим результаты экспериментальных исследований сил взаимодействия между частицами гидратов. Как правило, эти измерения проводятся с использованием снабженных измерителями усилия микроманипуляторов, на которых закреплены шарики гидрата либо шарик гидрата и какая-либо поверхность. Для обеспечения хорошего контакта частицы (или частица с поверхностью) сначала сжимались с заданным усилием (либо выполнялась иная программа подготовки частиц), затем происходил отрыв частиц друг от друга. Необходимое для этого усилие регистрировалось. Отметим, что из-за плохой воспроизводимости качества поверхности частиц, как правило, наблюдался значительный разброс зарегистрированных значений сил отрыва. Поскольку чаще всего работать приходится при атмосферном давлении, многие исследователи использовали для измерений модельный гидрат цикlopентана. Существовало, что по наблюдениям авторов работы [5] частица выросшая на стали имеет существенно лучшую адгезию к поверхности стали по сравнению с измеряемой по рассмотренной методике (контакт не точечный, а поверхностный).

В работе [6] представлено подробное теоретическое обсуждение всех вопросов, связанных с взаимодействием гидратных частиц с различными поверхностями, а также большой объем полученных авторами экспериментальных данных. Показано, что сила сцепления частиц увеличивается при увеличении свободной энергии этой поверхности. Интересна сводка всех полученных данных (рис. 2, включая часть данных других авторов). Ценность этой сводки в том, что все данные здесь получены на одной установке и с использованием одинаковых экспериментальных процедур, т.е. заведомо сравнимы. Видно, что «влажный» контакт гидрат – поверхность на два порядка более прочный, чем «сухой» контакт, а наличие в органической фазе нафтеновых кислот заметно снижает силу взаимодействия. Как оказалось, силы адгезии увеличиваются с уменьшением угла смачивания.

В работе [7] также изучались силы взаимодействия между частицами гидрата цикlopентана в среде цикlopентана с добавками сырой нефти. Как оказалось, добавка 5-8 масс.% сырой нефти в цикlopентан снижает силу взаимодействия между частицами гидрата цикlopентана почти на порядок, межчастичное сцепление ослабевает с ростом содержания нефти. Удаление из нефти асфальтенов и нафтеновых кислот значительно уменьшает

эффект, хотя и не делает его нулевым. В работе [8] измерялись поверхностные натяжения на границе органическая фаза – вода и «сухие» силы сцепления гидратных частиц в цикlopентане в присутствии различных ПАВ и их комбинаций (рис. 3). Видно, что ПАВ снижают силы сцепления частиц (проявляют действие антиагломеранта), при этом их смеси могут оказаться более эффективны, по сравнению с индивидуальными ПАВ.

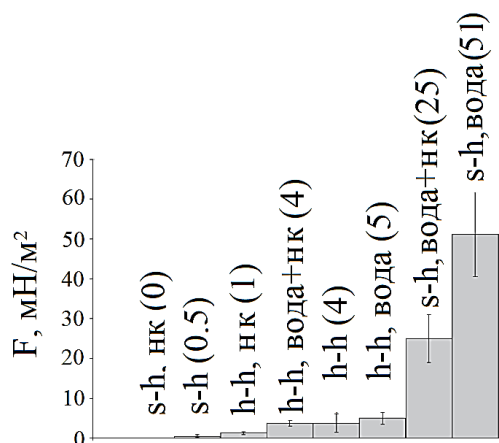


Рис. 2. Сводка всех измеренных в работе [6] сил сцепления для твердых поверхностей и частиц гидрата цикlopентана при 3,2 °С (переохлаждение 4,5°С). Здесь h – гидрат, s – усредненная величина по всем исследованным твердым поверхностям, вода – наличие в точке контакта свободной воды, нк – в пертолейный эфир добавлены нафтеновые кислоты. В скобках указана усредненная величина силы адгезии. F – сила адгезии

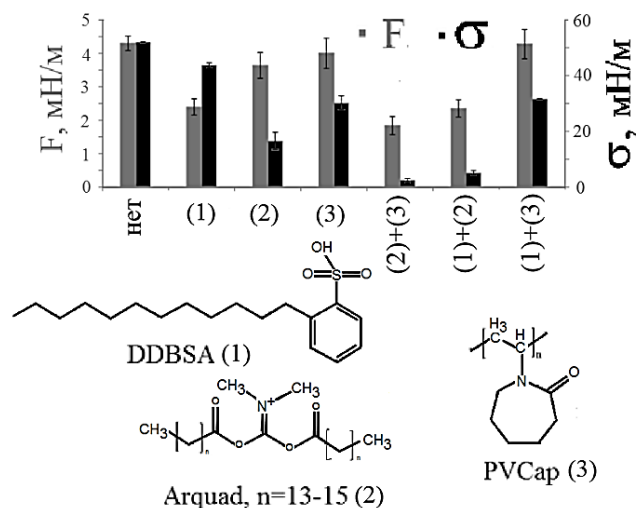


Рис. 3. Результаты измерения силы сцепления частиц гидрата цикlopентана в растворах ПАВ в цикlopентане и поверхностного натяжения для одиночных и смешанных растворов ПАВ в цикlopентане. Концентрация DDBSA составляла $0,5 \cdot 10^{-8}$ мас.%, концентрации Arquad и PVCap составляли 0,5 мас.% для всех опытов. DDBSA – додецилбензолсульфокислота, Arquad n=13-15 – торговое название ПАВ, PVCap – поливинилкапролактан. F – сила адгезии, σ – поверхностное натяжение. Переработано из [8].

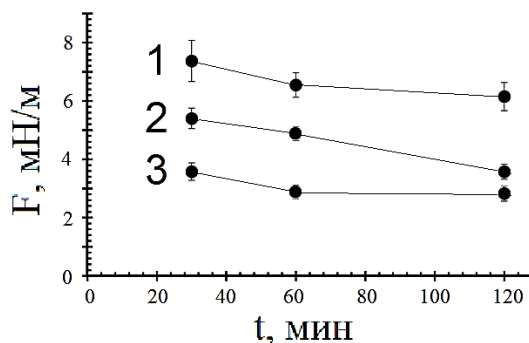


Рис. 4. Сила сцепления частиц как функция времени старения гидратных частиц для трех различных переохлаждений.

F – сила адгезии, t – время. (1) – переохлаждение в 1,7 °C, (2) – 3,0 °C, (3) – 6,7 °C. Переработано из [4]

В работе [4] было обнаружено, что сила взаимодействия зависит от времени старения гидратных частиц в жидком циклопентане (время выдержки частиц после образования гидрата). Как оказалось, сцепление частиц при этом уменьшается (рис. 4). Авторы связывают это явление с наличием в центральных частях гидратных частиц непрореагировавшей воды, которая частично проникает на поверхность гидрата и реагирует с циклопентаном, образуя менее дефектную пленку гидрата на поверхности частиц. Более четко этот эффект был продемонстрирован в работе [2]. Выдерживание образованных гидратных частиц от 2 до 24 ч привело здесь к уменьшению силы взаимодействия частиц с 23,5 до 4,7 мН/м. В случае, если частицы выдерживались в контакте между собой, силы взаимодействия непрерывно росли, через 6 ч сила взаимодействия составляла уже 150 мН/м, фактически частицы срастались. Это связано с образованием гидрата на водных перешейках между частицами. Адгезия частицы гидрата на влажной поверхности углеродистой стали в первый момент составляла 5,3 мН/м (ниже, чем силы взаимодействия двух частиц), однако через час происходило срастание частицы и поверхности. Срастание частиц наблюдалось и в [9]. Опыты, проведенные с использованием этой же установки показали [10, 11], что сила сцепления гидратных частиц в газе в несколько раз больше силы сцепления гидратных частиц в жидком гидратообразователе (циклопентане). Авторы связывают это с увеличенным содержанием воды на поверхности гидратных частиц в присутствии газообразного гидратообразователя. В этой работе показано, что сила сцепления частиц не зависит от типа гидратной структуры. Авторами [11] показано, что покрытие стальной пластины слоем парафина уменьшает адгезию гидратной ча-

стицы примерно на порядок. Использование супергидрофобных покрытий позволяет уменьшить адгезию гидрата к стали на два порядка, что может использоваться для уменьшения адгезии гидратных частиц к корродированным трубам [12, 13]. Авторами [14] показано, что адгезия гидратных частиц к стали увеличивается с увеличением шероховатости поверхности и времени, прошедшим на превращение капли воды в гидрат. Уменьшение переохлаждения при этом приводит к уменьшению адгезии, вероятно за счет поверхностного плавления гидрата. По данным [15], осаждение парафинов на поверхности гидратных частиц уменьшает силу взаимодействия между ними до 0,5 мН/м. Фактически, это сила сцепления между парафиновыми оболочками.

Таким образом, основным фактором, определяющим прочность сцепления частиц гидрата между собой, является наличие между ними капиллярных мостиков воды, т.е. наличие свободной воды на их поверхности. В отсутствие таких мостиков частицы легко разделяются сдвиговыми силами в потоках, при наличии – агломерируют. При длительном нахождении таких агломератов в среде с достаточным содержанием гидратообразователя такие мостики способны превращаться в гидрат, т.е. частицы срастаются и агрегат становится монолитным. Поскольку при приближении к температуре разложения гидратов (~на 10°), на их поверхности образуется пленка квазижидкой воды, это увеличивает склонность частиц гидратов к агломерации.

ВЯЗКОСТЬ ГИДРАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Как известно, вязкость является основной характеристикой, определяющей сопротивление жидкости деформации, в частности при прокачке по трубопроводам. Современный подход к описанию вязкости газогидратных суспензий был развит в работах [16-20]. Забегая вперед укажем, что в эмульсиях воды в нефти происходит формирование гидрата на поверхности водных капель с дальнейшим медленным превращением заключенной внутри оболочки воды в гидрат. За счет этого поведение полученной дисперсии практически с начала гидратообразования соответствует поведению суспензии твердых частиц в нефтяной фазе. Из-за взаимодействия твердых частиц между собой, вязкость гидратных суспензий больше вязкости эмульсий, из которых они получены. Частицы гидрата в суспензии способны объединяться в агрегаты, размер ко-

торых определяется двумя основными противодействующими факторами: наличием способствующих агрегации сил сцепления между частицами и гидродинамическим воздействием потока суспензии (сдвиговые напряжения), способствующим разрушению агрегатов. Существенно, что эффективный объем слипающихся гидратных частиц может быть больше простой суммы объемов первоначальных частиц за счет формирования фрактальных структур, захватывающих и иммобилизирующих большие объемы жидкости. На определенных стадиях процесса поверхность капель может быть влажной (например, за счет слияния гидратных частиц с не превратившимися в гидрат каплями эмульсии). Как рассмотрено выше, наличие свободной воды на поверхности частиц существенно увеличивает силу связывания этих частиц за счет образования капиллярных мостиков между ними, т.е. увеличивает возможность агломерации этих частиц.

В цитированных выше работах были установлены основные закономерности реологического поведения гидратных суспензий, которые подтвердились и в дальнейших исследованиях. В целом, при малых (как правило меньше 10-15 об.%) содержаниях воды в исходной эмульсии поведение полученных из нее суспензий гидрата в углеводородах близко к поведению Ньютоновских жидкостей. Такое поведение может наблюдаться и в случаях, когда между частицами существуют только ван-дер-Ваальсовы взаимодействия (отсутствие свободной воды на поверхности частиц) и в условиях больших скоростей сдвига. В остальных случаях (особенно при наличии свободной воды) поведение суспензий неньютоновское, причем вязкость во всех случаях уменьшается при увеличении скорости сдвига [17-19]. При прочих равных условиях абсолютные величины вязкости возрастают с увеличением объемного содержания гидрата в суспензии, причем при малых содержаниях гидрата в суспензии вязкость растет медленно, выше некоторого порогового значения происходит скачкообразный рост [19, 20]. Авторы указывают, что исследуемые системы ведут себя как вязкопластические. Наблюдается зависимость реологических свойств таких суспензий от времени (тиксотропия). Очевидно, что неньютоновские реологические свойства и тиксотропия гидратных суспензий обусловлены возможностью агрегации гидратных частиц в суспензии, срастания их и построения пространственной сетки из агрегатов частиц. Следует отметить, что образование гидрата из находящейся

между частицами гидрата капиллярно удерживаемой воды и растворенного в дисперсионной среде газа способно превращать агрегаты из гидратных частиц в монолитные пористые образования, т.е. кардинально изменять характер взаимодействия между гидратными частицами.

В настоящее время для прогнозирования относительной вязкости газогидратных суспензий используется модель Камарго-Палермо [18]. При построении модели рассматривалось противодействие сил агрегации частиц гидрата в суспензии и воздействия противодействующих агрегации сдвиговых воздействий. Основные уравнения модели таковы [21]:

$$\left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(4-f)} = \frac{F_a \left[1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\max}} \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)}\right]^2}{d_p^2 \eta_0 \gamma \left[1 - \varphi \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)}\right]} \quad (3)$$

$$\varphi_{\text{eff}} = \varphi \left(\frac{d_A}{d_p}\right)^{(3-f)} \quad (4)$$

В уравнении (3), d_A и d_p – диаметры агрегатов из частиц гидрата и диаметр отдельной частицы гидрата соответственно; f – фрактальная размерность агрегатов из частиц гидрата (2–2,7, согласно [18, 22], принимается $f=2,5$); F_a – сила сцепления между частицами гидрата; φ – объемная доля твердых частиц; $\varphi_{\max}$ – максимальная объемная доля твердых частиц (0.64 или 0.74); η_0 – вязкость непрерывной фазы суспензии; γ – скорость сдвига. Величина F_a предполагается постоянной и равной 4,3 мН/м (нормировано на средний диаметр частиц гидрата). Уравнение (3) позволяет рассчитать размеры находящихся в нем агрегатов из гидратных частиц d_A исходя из характеристик потока. В случае, если оказывается, что $d_A < d_p$, то частицы предполагаются неагрегированными. Уравнение (4) позволяет рассчитать эффективную объемную долю гидрата φ_{eff} . В свою очередь, знание этой величины позволяет рассчитать величину относительной вязкости суспензии (5):

$$\eta_r = \frac{\eta(T, P, \varphi_{\text{hyd}})}{\eta_0(T, P, \varphi_{\text{WC}=0})} \quad (5)$$

Здесь числитель — вязкость гидратной суспензии при определенных температуре (T), давлении

ние (P) и объемная доля газогидратов (φ_{hyd}), а в знаменателе – вязкость безводной непрерывной нефтяной фазы при тех же температуре и давлении. Относительную вязкость удобно использовать, т.к. она позволяет сравнивать характеристики дисперсных систем с различным содержанием воды и различной вязкостью нефти. Отметим, что величина η_0 должна определяться для нефти, насыщенного газом при давлении эксперимента.

Основные модели для расчета относительной вязкости газогидратных суспензий рассмотрены в [21]. Это модели Кригера–Догерти, Миллса и Маджида–Ву–Коха. В модели Кригера–Догерти относительная вязкость рассчитывается с использованием уравнения (6):

$$\eta_r = \frac{1}{\left(1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{max}}\right)^{B\varphi_{max}}} \quad (6)$$

где B — коэффициент Эйнштейна, полученный аппроксимацией набора экспериментальных данных (обычно 2,5–5 [23]), φ_{max} — максимальная объемная доля твердых частиц (0,64 или 0,74 [24]). Модель Миллса [25] в настоящее время наиболее широко используется для расчетов относительной вязкости. Расчетная формула (7) приведена ниже:

$$\eta_r = \frac{1 - \varphi_{eff}}{\left(1 - \frac{\varphi_{eff}}{\varphi_{max}}\right)^2} \quad (7)$$

Здесь φ_{max} — максимальная объемная доля твердых частиц (как рассмотрено выше 0,64 или 0,74). Предложенная недавно модель Маджида–Ву–Коха [26] приводит к дифференциальному уравнению (8):

$$\frac{d\eta}{\eta} = B \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{max}}\right)^{-\sigma} d\varphi \quad (8).$$

здесь φ — объемная доля твердых частиц, φ_{max} — максимальная объемная доля твердых частиц (здесь 0,74). Коэффициент Эйнштейна $B = 2,5$ для суспензии шарообразных частиц; для частиц иной формы его величина может отличаться. Параметр σ позволяет учесть взаимодействие гидратных частиц. Последние два параметра не обязательно целые. В [26] показано, что для реальной гидратной суспензии $B = 5,33 \pm 0,73$, $\sigma = 1,98 \pm 0,87$. Для реальной суспензии частиц льда $B = 4,25 \pm 0,03$, $\sigma = 0,88 \pm 0,01$.

В работе [21] проведено сравнение относительных вязкостей, предсказанных на основе раз-

личных моделей, с доступными из литературы наборами данных (рис. 5). Показано, что модель Маджид–Ву–Кох лучше предсказывает увеличение относительной вязкости с увеличением объемной доли газогидратных частиц. Средняя абсолютная ошибка модели Маджида–Ву–Коха составляет 33%, тогда как средние абсолютные ошибки для двух других моделей составляют около 50%. Как видно из приведенных выше данных, действующие модели предсказывают вязкость реальных систем с большой ошибкой, кроме того, данные для различных систем сильно отличаются. В первую очередь это связано с непредсказуемым априори влиянием компонентов нефтей на агрегацию частиц в суспензиях и несферической формой реальных агломератов частиц в суспензиях.

Рассмотрим некоторые типичные экспериментальные результаты по изменению вязкости гидратных суспензий при гидратообразовании. В работе [27] приведены экспериментальные данные по изменению относительных вязкостей стабилизированных ПАВ эмульсий воды в декане в процессе образования гидрата метана (рис. 5). Эксперименты выполнялись с использованием реометра. С качественной точки зрения их можно рассматривать как типичные для всех подобных систем.

Для эмульсий с малым объемным содержанием воды образование гидрата не приводит к заметному изменению относительной вязкости, вязкость может даже немного уменьшиться (кривая для 10 об.% содержания воды). При содержании воды 20–50 об.% гидратообразование проявляется в виде резкого скачка относительной вязкости, которая проходит через один или несколько максимумов и затем спадает. Авторы считают, что эти максимумы появляются при формировании гидрата на части каплей эмульсии, которые сильно агломерируют из-за наличия свободной воды. Падение вязкости происходит из-за перемалывания агломератов сдвиговыми напряжениями и превращения находящейся между частицами жидкой воды в гидрат. В целом вязкость растет из-за постепенно увеличивающейся доли превратившейся в гидрат воды. На этих стадиях типичны большие вариации относительной вязкости, связанные с образованием и разрушением крупных агломератов частиц. Далее, по мере увеличения степени превращения воды в гидрат относительные вязкости проходят через максимум и выходят на более низкие стационарные значения, которые и сообщаются в публикациях. Стационарные значения относительных вязкостей соответствуют «сухим» суспензиям, в которых свободная вода может присутствовать только

внутри гидратных оболочек. При более высоких содержаниях воды образование гидрата приводит к быстрой блокировке ротора, проведение измерений невозможно. Сходные результаты были получены, например, в работе [28]. В этой работе было показано, что добавка антиагломеранта замедляет образование гидрата и резко снижает значение вязкости на максимуме кривой и в установившемся режиме («сухая» суспензия). При малых скоростях сдвига гидратная суспензия демонстрирует неньютоновское поведение, при больших – приближается к ньютоновскому.

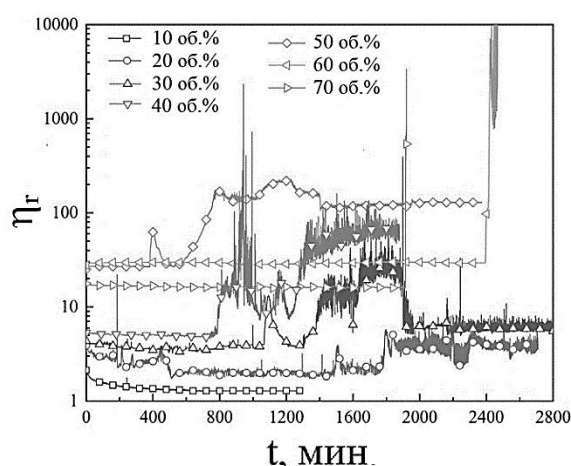


Рис. 5. Изменение относительной вязкости в процессе гидратообразования из эмульсий воды в декане с различным содержанием воды (10–70 об. %). Рисунок переработан на основании оригинала [27]. t – время, η_r – относительная вязкость

Детальные реологические исследования различных систем описаны в работах [22, 29–33]. Полученные результаты не имеют качественных отличий от рассмотренных выше. После восьмичасовой остановки перемешивания предел текучести суспензий гидратов в нефти увеличивался от 3 до 25 Па при увеличении содержания гидрата от 5 до 25 об. % [22].

В работах [34,35], использованное оборудование позволяло непрерывно определять распределение частиц по размерам (FBRM) и плотность потока. Использовалось оборудование типа «петля». Показано, что на стадии интенсивного образования гидратов растет не только кажущаяся вязкость суспензии, но и размер гидратных частиц. Авторы связывают это со слипанием и коалесценцией образующихся гидратных частиц и капель воды. Зависимость относительной вязкости от времени здесь такая же, как и в обсуждавшихся выше работах. Было показано, что уменьшение скорости прокачки ведет к увеличению вероятности формирования гид-

ратных пробок, т.к. поток перестает разбивать агрегаты частиц, и не может поддерживать их во взвешенном состоянии. Делается вывод о наличии предельной минимальной скорости потока, гарантирующей надежную прокачку.

Авторами [31] показано, что резкое увеличение вязкости суспензии гидрата в нефти происходит и в ходе разложения гидрата, после окончания разложения вязкость резко падает. Кроме этого, было показано, что величина пика относительной вязкости при образовании гидрата и относительная вязкость суспензии в установившемся режиме быстро уменьшается с увеличением переохлаждения системы (рис. 6).

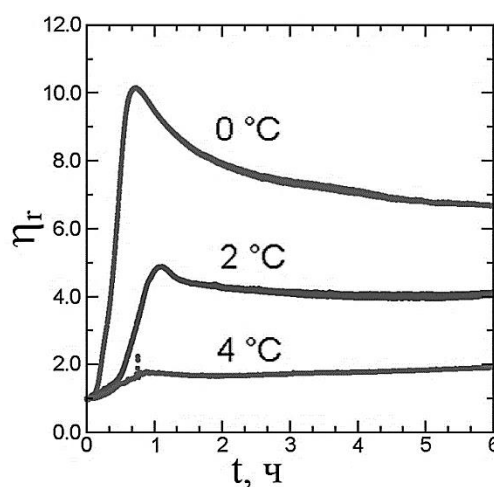


Рис. 6. Профиль вязкости гидратных суспензий при различных температурах [31]. Относительная вязкость определяется как измеренная вязкость, деленная на вязкость эмульсии непосредственно перед образованием гидрата. Образец эмульсии воды в нефти содержал 30 об. % воды. Переработано из [31]. t – время после нуклеации, η_r – относительная вязкость

Таким образом, за счет взаимодействия между гидратными частицами в суспензии, вязкость таких суспензий в установившемся режиме может резко (на порядки) превышать вязкость нефти, на основе которой приготовлена суспензия. Как правило, при малых (10–20 об. %) гидрата в суспензии ее вязкость изменяется относительно мало. При 30–50 об. % наблюдается резкий рост. Наличие антиагломерантов сдвигает этот рост в сторону более высоких содержаний гидрата.

Таким образом, вязкость суспензии сильно зависит от свойств нефти, и не может с высокой точностью рассчитываться на основе существующих моделей. Вязкость суспензий с «влажными» частицами гидрата выше, чем с «сухими». Это хорошо видно по кривым зависимости вязкости сус-

пензии от степени превращения воды в гидрат. На малых стадиях превращения наблюдается максимум вязкости из-за сильного взаимодействия частиц между собой, по мере превращения воды в гидрат вязкость снижается.

УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ В ТРУБОПРОВОДАХ

Основным современным подходом к обеспечению прокачиваемости суспензий и предотвращению образования пробок является концепция скорости осаждения, ниже которой происходит оседание твердых частиц на дне трубопровода с образованием стационарного или перемещающегося слоя. Это, как правило, приводит к образованию пробки. Вопросы устойчивости потока гидратных суспензий подробно обсуждаются в [36, 37]. Описаны четыре возможных режима:

(1) Стабильный турбулентный режим. Силы, возникающие при турбулентном движении жидкости здесь достаточны для предотвращения оседания твердых частиц. Распределение частиц по сечению трубы относительно равномерное, поэтому режим иногда называют гомогенным режимом течения. Режим обычно реализуется при высоких скоростях потоков, поэтому возможна эрозия стенок трубопровода из-за столкновений с частицами суспензии.

(2) Нестабильный турбулентный режим. При турбулентном движении жидкости частицы оседают.

(3) Нестабильный ламинарный режим. При достаточной вязкости жидкости турбулентный режим течения сменяется ламинарным, твердые частицы оседают.

(4) Стабильный ламинарный режим. Наличие предела текучести жидкости поддерживает частицы во взвешенном состоянии. Пристеночные сдвиговые напряжения проталкивают осевшие частицы вдоль стенки трубы. Из-за наличия градиента концентрации частиц по сечению трубы режим течения иногда называют гетерогенным.

Реализация того или другого режима течения критически зависит от реологических свойств суспензии (рис. 7). В координатах предел текучести суспензии – скорость потока, соответствующие различным режимам течения области разделяются тремя критическими кривыми: (а) критическая граница осаждения, задающая границу между стабильным и нестабильным турбулентными режимами, (б) переходная граница осаждения, задающая границу между турбулентным и ламинарным течениями и (в) граница ламинарного осаждения,

задающая границу между стабильным и нестабильным ламинарными режимами. Очевидно, что для стабильной перекачки суспензии необходимо работать в стабильных режимах (1) или (4). В рассматриваемых работах описана методика расчета критических кривых, и приведен значительный объем экспериментальных и натурных данных по перекачке негидратных суспензий (типа минеральных частиц или угля в воде). Из-за сложности и громоздкости использованных формул эти расчетные методы обсуждаться здесь не будут.

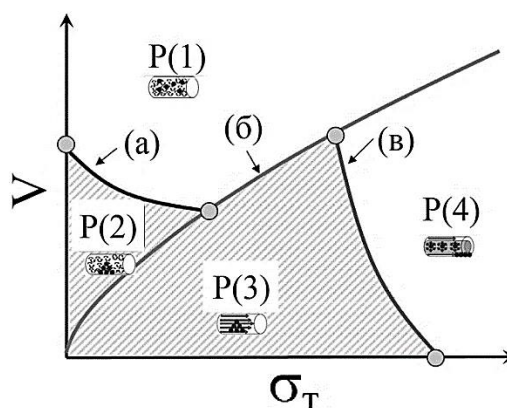


Рис. 7. Режимы течения суспензии в зависимости от предела текучести суспензии и скорости потока. V – скорость потока суспензии, σ_T – предел текучести суспензии. P(1) – Стабильный турбулентный режим. P(2) – Нестабильный турбулентный режим. P(3) – Нестабильный ламинарный режим. P(4) – Стабильный ламинарный режим. (а) критическая граница осаждения, (б) переходная граница осаждения, (в) граница ламинарного осаждения. Переработано из [37]

Кратко описанная выше концепция построения карт устойчивого течения суспензий была приложена к газогидратным суспензиям в работе [38]. На основе предложенной ими реологической модели и результатов [36, 37] авторы вывели расчетные формулы для скоростей, соответствующих критической границе осаждения (а), переходной границе осаждения (б) и границе ламинарного осаждения (в). Это позволяет рассчитать карту режимов течения суспензии для конкретных условий. Делается вывод, что при использовании ньютоновского флюида в качестве несущего, легче использовать ламинарный режим, а для не-ньютоновского – турбулентный. Область стабильного ламинарного режима (4) уменьшается при увеличении диаметра трубы, размера частиц гидрата и плотности частиц гидрата. Последние два параметра практически не влияют на размер области стабильного турбулентного режима (1). Предсказания рассмотренной модели проверялись на экспериментальных данных, полученных на аппарате тип «петля». Было

достигнуто хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными результатами.

Другой подход к моделированию стабильности потока гидратной суспензии был использован в работе [39]. Использовалась концептуальная модель осаждения гидрата, представленная на Рис. 8. В рамках этой модели, после эмульгирования воды в нефти и образования гидратных частиц происходит их агломерация (расчет размеров образующихся агломератов обсуждался выше). В зависимости от скорости потока агломераты могут либо осаждаться и образовывать слой на дне трубопровода (и далее пробку), либо, при достаточно высокой скорости потока, оставаться во взвешенном виде. При увеличении скорости потока уже образовавшийся на дне трубопровода слой может размываться.

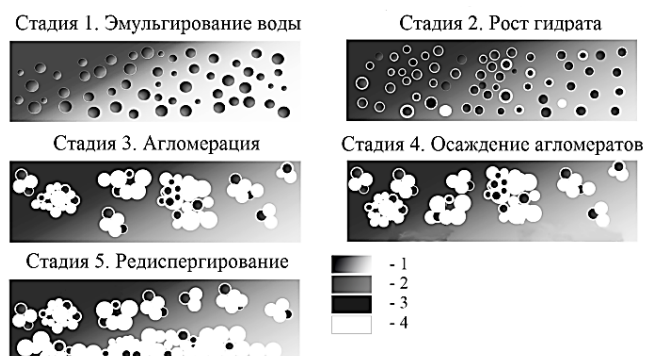


Рис. 8. Концептуальная картина оседания гидратных агломератов в водонефтяном потоке. Стадия 1 – образование эмульсии воды в нефти, стадия 2 – рост гидратных оболочек на каплях воды, стадия 3 – агломерация гидратных частиц в более крупные агломераты, стадия 4 – оседание гидратных агломератов при недостаточной скорости потока, стадия 5 – диспергирование гидратного осадка при увеличении скорости потока. Обозначение фаз: 1 – нефть, 2 – капли воды в нефти, 3 – вода в гидратной оболочке, 4 – гидрат

Анализируя баланс сил, действующих на агломераты частиц, авторы получили систему уравнений, позволяющих рассчитать общую скорость осаждения гидратных агломератов в трубе. Установлено, что модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные по оседанию гидратных агломератов и зависимость степени оседания от скорости потока. Увеличение скорости потока уменьшает долю осевшего гидрата, осаждение прекращается при некоторой критической скорости потока. При меньших скоростях образование гидратной пробки происходит за счет

осаждения гидрата, при более высоких – за счет агломерации частиц гидрата и слипания образовавшихся агломератов. Увеличение содержания воды приводит к увеличению доли осевшего гидрата. Добавление антиагломерантов предотвращает осаждение гидрата за счет уменьшения размера гидратных ассоциатов. Обнаружено, что из-за уменьшения эффективного сечения трубы, осаждение гидрата приводит к значительно более высокому падению давления при прокачке, чем просто агломерация гидратных частиц.

В работе [40] дан обзор широкого круга вопросов, связанных с прокачиваемостью гидратных суспензий по трубопроводам, в частности рассмотрены методы расчета кажущихся вязкостей для различных моделей использующихся в нефтяной промышленности неньютоновских жидкостей. Рассмотрены вопросы стабильности неньютоновских потоков суспензий в трубах.

Таким образом, устойчивость гидратной суспензии к оседанию частиц может обеспечиваться в двух случаях. В достаточно быстрых турбулентных потоках частицы поддерживаются во взвешенном состоянии за счет сил сдвигового напряжения (гомогенный режим течения суспензии). При наличии достаточного предела текучести нефтяной фазы реализуется гетерогенное ламинарное устойчивое течение, при котором часть частиц удерживается во взвешенном состоянии за счет наличия предела текучести, а часть оседает в нижней части трубы и продвигается в виде уплотненного слоя вместе с потоком суспензии. Границы устойчивых режимов течения рассчитываются на основании недавно разработанных моделей. В остальных случаях происходит оседание суспензии, как правило, приводящее к образованию пробок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, стабилизированные газогидратные суспензии имеют потенциал использования в транспортировке попутного нефтяного газа и как средство предотвращения закупорки трубопроводов гидратными пробками. Прокачиваемость таких суспензий по трубопроводам имеет ключевое значение для реализации этих технологий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anklam M.R., York J.D., Helmerich L., Firoozabadi A. Effects of Antiagglomerants on the Interactions between Hydrate Particles. *AIChE Journal*. 2008. V. 54. N 2. P. 565–574. DOI: 10.1002/aic.11378.
2. Hu S., Koh C. A. Interfacial Properties and Mechanisms Dominating Gas Hydrate Cohesion and Adhesion in Liquid and Vapor Hydrocarbon Phases. *Langmuir*. 2017. V. 33. N 42. P. 11299–11309. DOI:10.1021/acs.langmuir.7b02676.
3. Yang S., Kleehammer D.M., Huo Z., Sloan E.D., Miller K.T. Temperature dependence of particle–particle adherence forces in ice and clathrate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 277. N 2. P. 335–341. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.04.049.
4. Brown E., Khan M.N., Salmin D., Wells J., Wang S., Peters C.J., Koh C.A. Cyclopentane hydrate cohesion measurements and phase equilibrium predictions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2016. V. 35. Part B. P. 1435–1440. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.05.016.
5. Nicholas J.W., Dieker L.E., Sloan E.D., Koh C.A. Assessing the feasibility of hydrate deposition on pipeline walls—Adhesion force measurements of clathrate hydrate particles on carbon steel. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V. 331. N 2. P. 322–328. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.070.
6. Aspenes G. The influence of pipeline wettability and crude oil composition on deposition of gas hydrates during petroleum production, PhD thesis, University of Bergen, 2009.
7. Dieker L.E., Aman Z.M., George N.C., Sum A.K., Sloan E.D., Koh C.A. Micromechanical Adhesion Force Measurements between Hydrate Particles in Hydrocarbon Oils and Their Modifications. *Energy&Fuels*. 2009. V.23. N 12. P. 5966–5971. DOI: 10.1021/ef9006615.
8. Brown E.P., Koh C.A. Competitive Interfacial Effects of Surfactant Chemicals on Clathrate Hydrate Particle Cohesion. *Energy&Fuels*. 2016. V. 30. N 10. P.8065–8071. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00145.
9. Liu C., Li M., Chen L., Li Y., Zheng S., Han G. Experimental Investigation on the Interaction Forces between Clathrate Hydrate Particles in the Presence of a Water Bridge. *Energy&Fuel*. 2017. V. 31. N 5. P. 4981–4988. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00364.
10. Lee B.R., Sum A.K. Micromechanical Cohesion Force between Gas Hydrate Particles Measured under High Pressure and Low Temperature Conditions. *Langmuir*. 2015. V. 31. N 13. P. 3884–3888. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00361.
11. Aman Z.M., Joshi S.E., Sloan E.D., Sum A.K., Koh C.A. Micromechanical cohesion force measurements to determine cyclopentane hydrate interfacial properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. V. 376. N 1. P. 283–288. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.03.019.
12. Zhang W., Fan S., Wang Y., Lang X., Li G. Preparation and performance of biomimetic superhydrophobic coating on X80 pipeline steel for inhibition of hydrate adhesion. *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 419. Art. 129651. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129651.
13. Brown E., Hu S., Wang S., Wells J., Nakatsuka M., Veedu V., Koh C. Low-Adhesion Coatings as a Novel Gas Hydrate Mitigation Strategy. *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas.: USA. 2017. (OTC-27874-MS), DOI: 10.4043/27874-MS.
14. Chenwei L., Zhiyuan W., Jinlin T., Ci Y., Mingzhong L. Fundamental investigation of the adhesion strength between cyclopentane hydrate deposition and solid surface materials.

REFERENCES

1. Anklam M.R., York J.D., Helmerich L., Firoozabadi A. Effects of Antiagglomerants on the Interactions between Hydrate Particles. *AIChE Journal*. 2008. V.54. N 2. P.565–574. DOI: 10.1002/aic.11378.
2. Hu S., Koh C. A. Interfacial Properties and Mechanisms Dominating Gas Hydrate Cohesion and Adhesion in Liquid and Vapor Hydrocarbon Phases. *Langmuir*. 2017. V. 33. N42. P. 11299–11309. DOI:10.1021/acs.langmuir.7b02676.
3. Yang S., Kleehammer D.M., Huo Z., Sloan E.D., Miller K.T. Temperature dependence of particle–particle adherence forces in ice and clathrate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 277. N 2. P. 335–341. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.04.049.
4. Brown E., Khan M.N., Salmin D., Wells J., Wang S., Peters C.J., Koh C.A. Cyclopentane hydrate cohesion measurements and phase equilibrium predictions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2016. V. 35. Part B. P. 1435–1440. DOI:10.1016/j.jngse.2016.05.016.
5. Nicholas J.W., Dieker L.E., Sloan E.D., Koh C.A. Assessing the feasibility of hydrate deposition on pipeline walls—Adhesion force measurements of clathrate hydrate particles on carbon steel. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V.331. N.2. P.322–328. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.070.
6. Aspenes G. The influence of pipeline wettability and crude oil composition on deposition of gas hydrates during petroleum production, PhD thesis, University of Bergen, 2009.
7. Dieker L.E., Aman Z.M., George N.C., Sum A.K., Sloan E.D., Koh C.A. Micromechanical Adhesion Force Measurements between Hydrate Particles in Hydrocarbon Oils and Their Modifications. *Energy&Fuels*. 2009. V. 23. N 12. P. 5966–5971. DOI: 10.1021/ef9006615.
8. Brown E.P., Koh C.A. Competitive Interfacial Effects of Surfactant Chemicals on Clathrate Hydrate Particle Cohesion. *Energy&Fuels*. 2016. V. 30. N 10. P. 8065–8071. DOI:10.1021/acs.energyfuels.6b00145.
9. Liu C., Li M., Chen L., Li Y., Zheng S., Han G. Experimental Investigation on the Interaction Forces between Clathrate Hydrate Particles in the Presence of a Water Bridge. *Energy&Fuel*. 2017. V. 31. N 5. P. 4981–4988. DOI:10.1021/acs.energyfuels.7b00364.
10. Lee B.R., Sum A.K. Micromechanical Cohesion Force between Gas Hydrate Particles Measured under High Pressure and Low Temperature Conditions. *Langmuir*. 2015. V. 31. N 13. P. 3884–3888. DOI:10.1021/acs.langmuir.5b00361.
11. Aman Z.M., Joshi S.E., Sloan E.D., Sum A.K., Koh C.A. Micromechanical cohesion force measurements to determine cyclopentane hydrate interfacial properties. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. V. 376. N 1. P. 283–288. DOI:10.1016/j.jcis.2012.03.019.
12. Zhang W., Fan S., Wang Y., Lang X., Li G. Preparation and performance of biomimetic superhydrophobic coating on X80 pipeline steel for inhibition of hydrate adhesion. *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 419. Art. 129651. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129651.
13. Brown E., Hu S., Wang S., Wells J., Nakatsuka M., Veedu V., Koh C. Low-Adhesion Coatings as a Novel Gas Hydrate Mitigation Strategy. *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas.: USA. 2017. (OTC-27874-MS), DOI: 10.4043/27874-MS.
14. Chenwei L., Zhiyuan W., Jinlin T., Ci Y., Mingzhong L. Fundamental investigation of the adhesion strength between cyclopentane hydrate deposition and solid surface materials.

- Chemical Engineering Science. 2020. V.217. Art.115524. DOI:10.1016/j.ces.2020.115524.
15. Wang W., Huang Q., Hu S., Peng Z., Koh C.A. Influence of Wax on Cyclopentane Clathrate Hydrate Cohesive Forces and Interfacial Properties. *Energy&Fuels*. 2020. V. 34. N 2. P. 1482-1491. DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b03543.
 16. Andersson V. Flow properties of natural gas hydrate slurries. An experimental study. PhD thesis, Norwegian university of science and technology, 1999.
 17. Camargo R., Palermo T., Sinquin A., Glénat P. Rheological characterization of hydrate suspensions in oil dominated systems. Proc. 3rd International Conference on Gas Hydrates. Salt Lake City. Utah, USA. Annals of the New York Academy of Sciences. 2000. P. 912.
 18. Camargo R., Palermo T. Rheological Properties of Hydrate Suspensions in an Asphaltenic Crude Oil. Proc. 4th International Conference on Gas Hydrates. Yokohama Symposia. Yokohama, Japan. 2002.
 19. Sinquin A., Palermo T., Peysson Y. Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions. *Oil & Gas Science and Technology*. 2004. V. 59. N 1. P.41-57. DOI: 10.2516/ogst:2004005.
 20. Fidel-Dufour A., Gruy F., Herri J.-M. Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing. *Chem.Eng.Sci*. 2006. V. 61. N 2. P. 505-515. DOI: 10.1016/j.ces.2005.07.001.
 21. Majid A.A.A., Wu D.T., Koh C.A. A Perspective on Rheological Studies of Gas Hydrate Slurry Properties. *Engineering*. 2018. V. 4. N 3. P. 321-329. DOI:10.1016/j.eng.2018.05.017.
 22. Qin Y., Aman Z.M., Pickering P.F., Johns M.L., May E.F. High pressure rheological measurements of gas hydrate-in-oil slurries. *J. Non-Newton Fluid Mech*. 2017. V. 248. P. 40-49. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2017.08.006.
 23. Jeffrey D.J., Acrivos A. The rheological properties of suspensions of rigid particles. *AIChE Journal*. 1976. V. 22. N 3. P. 417-432. DOI: 10.1002/aic.690220303.
 24. Mcgeary R.K. Mechanical packing of spherical particles. *J.Am.Ceram.Soc*. 1961. V. 44. N 10. P. 513-522. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb13716.x.
 25. Mills P. Non Newtonian behaviour of flocculated suspensions. *Journal de Physique. Lettres*. 1985. V. 46. N. 7. P. L301-L309. DOI: 10.1051/jphyslet:01985004607030100.
 26. Majid A.A.A., Wu D.T., Koh C.A. New in situ measurements of the viscosity of gas clathrate hydrate slurries formed from model water-in-oil emulsions. *Langmuir*. 2017. V. 33. N 42. P. 11436-11445. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02642.
 27. Liu Z., Liu W., Lang C., Liu R., Song Y., Li Y. Viscosity investigation on metastable hydrate suspension in oil-dominated systems. *Chemical Engineering Science*. 2021. V. 238. Art. 116608. DOI:10.1016/j.ces.2021.116608.
 28. Qin Y., Pickering P.F., Johns M.L., May E.F., Aman Z.M. A Rheological Method to Describe Metastable Hydrate-in-Oil Slurries. *Energy&Fuels*. 2019. V. 34. N 7. P. 7955-7964. DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b00395.
 29. Webb E.B., Koh C.A., Liberatore M.W. High pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-mineral oil emulsions. *Ind.Eng.Chem.Res*. 2014. V. 53. N 17. P. 6998-7007. DOI: 10.1021/ie5008954.
 30. Webb E.B., Koh C.A., Liberatore M.W. Rheological properties of methane hydrate slurries formed from aot + water + oil microemulsions. *Langmuir*. 2013. V. 29. N 35. P. 10997-11004. DOI: 10.1021/la4022432.
 31. Webb E.B., Rensing P.J., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Liberatore M.W. High-pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-oil emulsions. *Energy&Fuels*. 2012. V. 26. N. 6. P. 3504-3509. DOI: 10.1021/ef300163y.
 15. Wang W., Huang Q., Hu S., Peng Z., Koh C.A. Influence of Wax on Cyclopentane Clathrate Hydrate Cohesive Forces and Interfacial Properties. *Energy&Fuels*. 2020. V. 34. N 2. P. 1482-1491. DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b03543.
 16. Andersson V. Flow properties of natural gas hydrate slurries. An experimental study. PhD thesis, Norwegian university of science and technology, 1999.
 17. Camargo R., Palermo T., Sinquin A., Glénat P. Rheological characterization of hydrate suspensions in oil dominated systems. Proc. 3rd International Conference on Gas Hydrates. Salt Lake City. Utah, USA. Annals of the New York Academy of Sciences. 2000. P. 912.
 18. Camargo R., Palermo T. Rheological Properties of Hydrate Suspensions in an Asphaltenic Crude Oil. Proc. 4th International Conference on Gas Hydrates. Yokohama Symposia. Yokohama, Japan. 2002.
 19. Sinquin A., Palermo T., Peysson Y. Rheological and Flow Properties of Gas Hydrate Suspensions. *Oil & Gas Science and Technology*. 2004. V. 59. N 1. P. 41-57. DOI: 10.2516/ogst:2004005.
 20. Fidel-Dufour A., Gruy F., Herri J.-M. Rheology of methane hydrate slurries during their crystallization in a water in dodecane emulsion under flowing. *Chem.Eng.Sci*. 2006. V. 61. N 2. P. 505-515. DOI: 10.1016/j.ces.2005.07.001.
 21. Majid A.A.A., Wu D.T., Koh C.A. A Perspective on Rheological Studies of Gas Hydrate Slurry Properties. *Engineering*. 2018. V. 4. N 3. P. 321-329. DOI:10.1016/j.eng.2018.05.017.
 22. Qin Y., Aman Z.M., Pickering P.F., Johns M.L., May E.F. High pressure rheological measurements of gas hydrate-in-oil slurries. *J. Non-Newton Fluid Mech*. 2017. V. 248. P. 40-49. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2017.08.006.
 23. Jeffrey D.J., Acrivos A. The rheological properties of suspensions of rigid particles. *AIChE Journal*. 1976. V. 22. N 3. P. 417-432. DOI: 10.1002/aic.690220303.
 24. Mcgeary R.K. Mechanical packing of spherical particles. *J.Am.Ceram.Soc*. 1961. V. 44. N 10. P. 513-522. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb13716.x.
 25. Mills P. Non Newtonian behaviour of flocculated suspensions. *Journal de Physique. Lettres*. 1985. V. 46. N. 7. P. L301-L309. DOI: 10.1051/jphyslet:01985004607030100.
 26. Majid A.A.A., Wu D.T., Koh C.A. New in situ measurements of the viscosity of gas clathrate hydrate slurries formed from model water-in-oil emulsions. *Langmuir*. 2017. V. 33. N 42. P. 11436-11445. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02642.
 27. Liu Z., Liu W., Lang C., Liu R., Song Y., Li Y. Viscosity investigation on metastable hydrate suspension in oil-dominated systems. *Chemical Engineering Science*. 2021. V. 238. Art.116608. DOI:10.1016/j.ces.2021.116608.
 28. Qin Y., Pickering P.F., Johns M.L., May E.F., Aman Z.M. A Rheological Method to Describe Metastable Hydrate-in-Oil Slurries. *Energy&Fuels*. 2019. V. 34. N. 7. P.7955-7964. DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b00395.
 29. Webb E.B., Koh C.A., Liberatore M.W. High pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-mineral oil emulsions. *Ind.Eng.Chem.Res*. 2014. V. 53. N 17. P. 6998-7007. DOI: 10.1021/ie5008954.
 30. Webb E.B., Koh C.A., Liberatore M.W. Rheological properties of methane hydrate slurries formed from aot + water + oil microemulsions. *Langmuir*. 2013. V. 29. N 35. P. 10997-11004. DOI: 10.1021/la4022432.
 31. Webb E.B., Rensing P.J., Koh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Liberatore M.W. High-pressure rheology of hydrate slurries formed from water-in-oil emulsions. *Energy&Fuels*. 2012. V. 26. N. 6. P. 3504-3509. DOI: 10.1021/ef300163y.

32. Солиман Т.С., Русинова Е.В., Вишивков С.А. Влияние магнитного поля на реологические свойства растворов эфиров целлюлозы. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 21-25. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6334.
33. Тюнина Е.Ю. Зависимость молярной вязкости воды в жидком и флюидном состояниях от давления. Изв. вузов. Химия и хим. технология 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 6-13. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6572.
34. Lv X.F., Gong J., Li W.Q., Shi B.H., Yu D., Wu H.H. Experimental study on natural gas hydrate slurry flow. SPE Journal. 2014. V. 19. N 2. P. 206-214 (SPE 158597). DOI: 10.2118/158597-PA.
35. Lv X., Shi B., Wang Y., Gong J. Study on Gas Hydrate Formation and Hydrate Slurry Flow in a Multiphase Transportation System. Energy&Fuels. 2013. V. 27. N 12. P. 7294–7302. DOI: 10.1021/ef401648r.
36. Poloski A.P., Adkins H.E., Aberfah J., Casella A.M., Hohimer R.E., Nigi F., Minette M.J., Toth J.J., Tingey J.M., Yokuda S.T. Deposition Velocities of Newtonian and Non-Newtonian Slurries in Pipelines. Report by Pacific Northwest National Laboratory. Richland. Washington: 2009. (PNNL-17639, WTP-RPT-175 Rev. 0). DOI: 10.2172/963206.
37. Poloski A.P., Adkins H.E., Bonebrake M.L., Chun J., Casella A.M., Denslow K.M., Johnson M.D., Luna M.L., MacFarlan P.J., Tingey J.M., Toth J.J. Deposition Velocities of Non-Newtonian Slurries in Pipelines: Complex Simulant Testing. Report by Pacific Northwest National Laboratory. Richland. Washington: 2009. (PNNL-18316, WT-RPT-189 Rev. 0) DOI: 10.2172/992020.
38. Bbosa B., DelleCase E., Volk M., Ozbayoglu E. Avoiding Flowline Plugging: A Deposition Velocity Model and Stability Map. SPE Western Regional Meeting. Anchorage. Alaska. USA. 2016. (SPE-180494-MS) DOI: 10.2118/180494-MS.
39. Wang Y., Hutchinson B.C., Pickarts M.A., Salmin D.C., Srivastava V., Koh C.A., Zerpa L.E. Hydrate bedding modeling in oil-dominated systems. Fuel. 2021. V. 289. Art. 119901. DOI:10.1016/j.fuel.2020.119901.
40. Abulnaga B., Woods B., Prescott N., Mantha A. Pumping Hydrate Slurries in the Arctic: A Different Perspective. Offshore Technology Conference. Houston. Texas. USA. 2014 (OTC-25382-MS). DOI: 10.4043/25382-MS.
- formed from water-in-oil emulsions. Energy&Fuels. 2012. V. 26. N 6. P.3504–3509. DOI: 10.1021/ef300163y.
32. Soliman T.S., Rusinova E.V., Vshivkov S.A. Effect of magnetic field on rheological properties of cellulose ethers solutions. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 4. P. 21-25. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6334.
33. Tyunina E.Yu. Pressure dependence of molar viscosity of water in liquid and fluid states. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 5. P. 6-13. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6572.
34. Lv X.F., Gong J., Li W.Q., Shi B.H., Yu D., Wu H.H. Experimental study on natural gas hydrate slurry flow. SPE Journal. 2014. V. 19. N. 2. P. 206-214 (SPE 158597). DOI: 10.2118/158597-PA.
35. Lv X., Shi B., Wang Y., Gong J. Study on Gas Hydrate Formation and Hydrate Slurry Flow in a Multiphase Transportation System. Energy&Fuels. 2013. V. 27. N 12. P. 7294–7302. DOI: 10.1021/ef401648r.
36. Poloski A.P., Adkins H.E., Aberfah J., Casella A.M., Hohimer R.E., Nigi F., Minette M.J., Toth J.J., Tingey J.M., Yokuda S.T. Deposition Velocities of Newtonian and Non-Newtonian Slurries in Pipelines. Report by Pacific Northwest National Laboratory. Richland. Washington: 2009. (PNNL-17639, WTP-RPT-175 Rev. 0). DOI: 10.2172/963206.
37. Poloski A.P., Adkins H.E., Bonebrake M.L., Chun J., Casella A.M., Denslow K.M., Johnson M.D., Luna M.L., MacFarlan P.J., Tingey J.M., Toth J.J. Deposition Velocities of Non-Newtonian Slurries in Pipelines: Complex Simulant Testing. Report by Pacific Northwest National Laboratory. Richland. Washington: 2009. (PNNL-18316, WT-RPT-189 Rev. 0) DOI: 10.2172/992020.
38. Bbosa B., DelleCase E., Volk M., Ozbayoglu E. Avoiding Flowline Plugging: A Deposition Velocity Model and Stability Map. SPE Western Regional Meeting. Anchorage. Alaska. USA. 2016. (SPE-180494-MS) DOI: 10.2118/180494-MS.
39. Wang Y., Hutchinson B.C., Pickarts M.A., Salmin D.C., Srivastava V., Koh C.A., Zerpa L.E. Hydrate bedding modeling in oil-dominated systems. Fuel. 2021. V.289. Art.119901. DOI:10.1016/j.fuel.2020.119901.
40. Abulnaga B., Woods B., Prescott N., Mantha A. Pumping Hydrate Slurries in the Arctic: A Different Perspective. Offshore Technology Conference. Houston. Texas. USA. 2014 (OTC-25382-MS). DOI: 10.4043/25382-MS.

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024
Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024