

УДК 542.06; 665.614

DOI: 10.15372/KhUR20180305

## Исследование кинетики и механизма роста гидратов природного газа в эмульсиях “вода-в-асфальтосмолопарафиновых отложениях” и “вода-в-нефти”

Е. Ю. ШИЦ<sup>1</sup>, В. В.КОРЯКИНА<sup>2</sup>, И. К. ИВАНОВА<sup>2,3</sup>, М. Е. СЕМЕНОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>НИИ Республиканский исследовательский научно-консультационный центр экспертизы, Москва (Россия)

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

<sup>2</sup>Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения РАН, Якутск (Россия)<sup>3</sup>Северо-восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова, Якутск (Россия)

(Поступила 11.05.18; после доработки 24.05.18)

### Аннотация

Изложены результаты исследований гидратов природного газа в эмульсиях типа “вода-в-нефти” и “вода-в-асфальтосмолопарафиновых отложениях”, проведенных в лаборатории техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа СО РАН (Якутск). Подробно описаны кинетические аспекты процесса гидратообразования в выбранных эмульсионных средах, преобладающие механизмы формирования гидратных кристаллов, влияние среды на морфологию растущих гидратов. Особенности роста газогидратов исследованы с помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и метода синтеза в специальных камерах высокого давления.

**Ключевые слова:** газовые гидраты, природный газ, эмульсия нефти, асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО), эмульсия АСПО, гидратообразование, кинетика, механизм, ДСК

### ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты – это супрамолекулярные соединения включения, каркас которых сложен молекулами воды, а молекулы газогидратообразователя размещаются в его полостях [1]. Детальная информация о строении и свойствах газовых гидратов приведена в [1–3].

Одно из актуальных направлений газогидратных исследований посвящено вопросам предупреждения гидратообразования и борьбы с газогидратными отложениями при добыче природного газа и нефти [4–6]. Первичные представления о механизме образования гидратных суспензий рассмотрены в [6, 7]. Помимо борьбы с гидратными пробками, гидратообразова-

ние в эмульсиях нефти предлагается использовать для совместной транспортировки по трубопроводам нефти и попутного нефтяного газа в форме суспендированных гидратных частиц [8, 9]. Согласно данным [10, 11], размер образующихся гидратных частиц практически равен размеру исходных капель нефтяных эмульсий, что исключает их коалесценцию при гидратообразовании и позволяет получать взвешенные в нефти газогидраты.

В последнее время при изучении гидратообразования в эмульсиях воды в нефтях широко используется метод ДСК [12–17]. Авторы [12] показали, что равновесные условия гидратообразования в нефтяных суспензиях соответствуют таковым для объемных фаз,

однако большая поверхность контакта “вода – раствор гидратообразователя” обеспечивает высокую скорость гидратообразования в нефти. В работах [13, 14] экспериментально исследовано гидратообразование из эмульсий воды в модельных буровых растворах и сделано предположение, что каждая из капель в эмульсии представляет собой независимый микрореактор, обеспечивая симметричную форму сигнала ДСК. Также показано, что по форме экзотермических эффектов можно судить о дисперсности замерзающей фазы. Так, асимметричный экзотермический пик с резким началом и растянутым завершением характерен для замерзания непрерывной фазы. Большое количество мелких экзотермических пиков говорит о замерзании крупных капель дисперсной фазы. Близкие по форме к кривой Гаусса экзотермические пики характерны для замерзания образцов мелкодисперсных эмульсий, где каждая капля замерзает в индивидуальном порядке. Авторы [15] установили, что чем больше асимметрия экзотермического пика ДСК, тем больше склонность гидратных частиц к агрегации в исследуемой водонефтяной эмульсии.

Таким образом, большинство выполненных экспериментальных ДСК-исследований гидратообразования в водонефтяных эмульсиях, как зарубежных [10–17], так и российских [18, 19], посвящены вопросам образования гидратов простых газов, например метана. Процесс гидратообразования из сложных газовых смесей в эмульсионных системах “нефть/вода” и “АСПО/вода” практически не изучен.

В продолжение работ [20, 21] нами исследованы кинетика и механизмы образования гидратов природного газа в эмульсиях нефти и АСПО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили гидраты природного газа, полученные в обратных эмульсиях нефти. В качестве органической фазы использована нефть Иреляхского газонефтяного месторождения Республики Саха (Якутия, Россия) плотностью  $0.855 \text{ г/см}^3$ , следующего состава, мас. %: парафины 1.47, асфальтены 0.45, смолы 12.5, – а также АСПО того же месторождения (средний состав,

мас. %: парафины 20.0, асфальтены 4.1, смолы 12.6, механические примеси 3.7; плотность  $0.882 \text{ г/см}^3$ ).

Эмульсии получены путем механического смешивания нефти или АСПО с массовой долей воды 20, 40, 60 и 80 % без добавления каких-либо синтетических ПАВ с помощью роторной мешалки (свободная скорость вращения лопастей 11 000 об/мин) в течение 30 мин. Получены составы водонефтяных эмульсий “нефть/вода” 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, а также эмульсий “АСПО/вода” 60/40, 40/60, 20/80. Состав эмульсии “АСПО/вода” 20/80 приготовить не удалось из-за невозможности полного смешивания органической и водной составляющих, поскольку максимально возможное соотношение масс для получения однородной устойчивой эмульсии достигалось уже в случае “АСПО/вода” 40/60.

В качестве газа-гидратообразователя использован природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) Республики Саха (Якутия) следующего состава, об. %:  $\text{CH}_4$  92.87,  $\text{C}_2\text{H}_6$  5.25,  $\text{C}_3\text{H}_8$  1.21,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  0.12,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  0.12,  $\text{N}_2$  0.38,  $\text{CO}_2$  0.05.

Фазовые превращения, протекающие при охлаждении и последующем нагревании эмульсий, исследованы с помощью калориметра высокого давления ДСК 204 HP Phoenix (Netzsch). Образцы эмульсий массой 30 мг загружали в стальные тигли с перфорированными крышечками. Кинетику образования и разложения гидратов природного газа в эмульсиях анализировали в следующем температурном режиме: температурный интервал  $-22...25 \text{ }^\circ\text{C}$ , давление природного газа 50 атм, скорость охлаждения  $0.15 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ , нагревания  $0.2 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ , ошибка измерения температуры  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

По полученным сигналам фазовых переходов на ДСК-термограммах построены кривые степеней превращения воды в гидратсодержащую фазу или процесса плавления гидратов  $\alpha(t)$  (рис. 1) по выражению:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left( \frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left( \frac{dH}{dt} \right) dt}$$

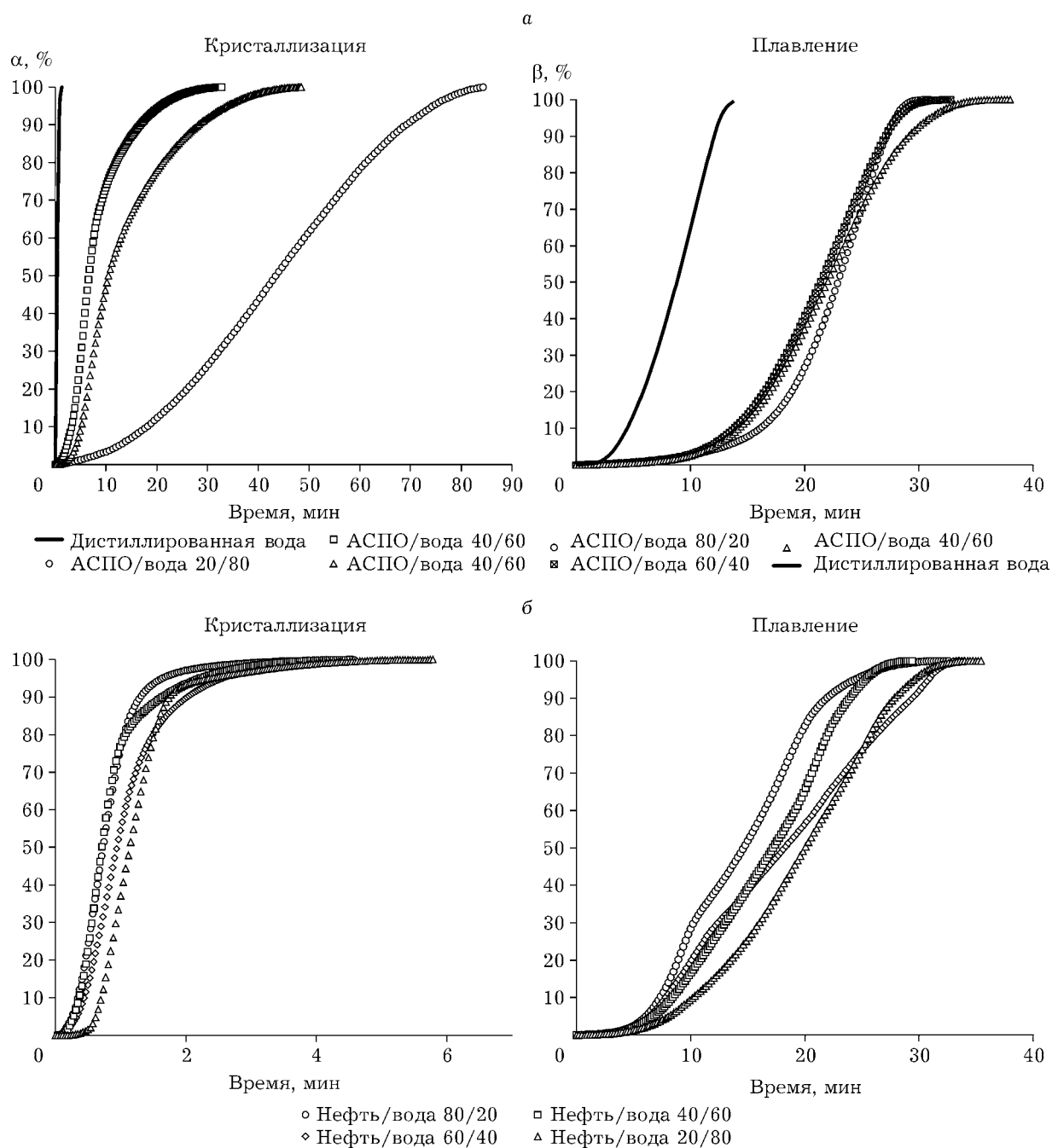


Рис. 1. Кинетические кривые степеней превращения в процессе кристаллизации ( $\alpha$ ) и плавления ( $\beta$ ) в эмульсиях "АСПО/вода" (а) и "нефть/вода" (б).

где  $H$  – теплота, выделившаяся в процессе кристаллизации (плавления) к моменту времени  $t$ ;  $t_0$  – время начала кристаллизации (плавления);  $t_\infty$  – общая продолжительность процесса кристаллизации.

Далее кривые степеней превращения  $\alpha$  были обработаны согласно уравнению Ерофеева–Колмогорова–Аврами, вычислены

кинетические параметры процесса кристаллизации эмульсионных систем и плавления гидратов [22]:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^n$$

где  $k$  – параметр, пропорциональный константе скорости кристаллизации (плавления);  $n$  – параметр Аврамы, характеризующий преобладающий механизм процесса кристаллизации.

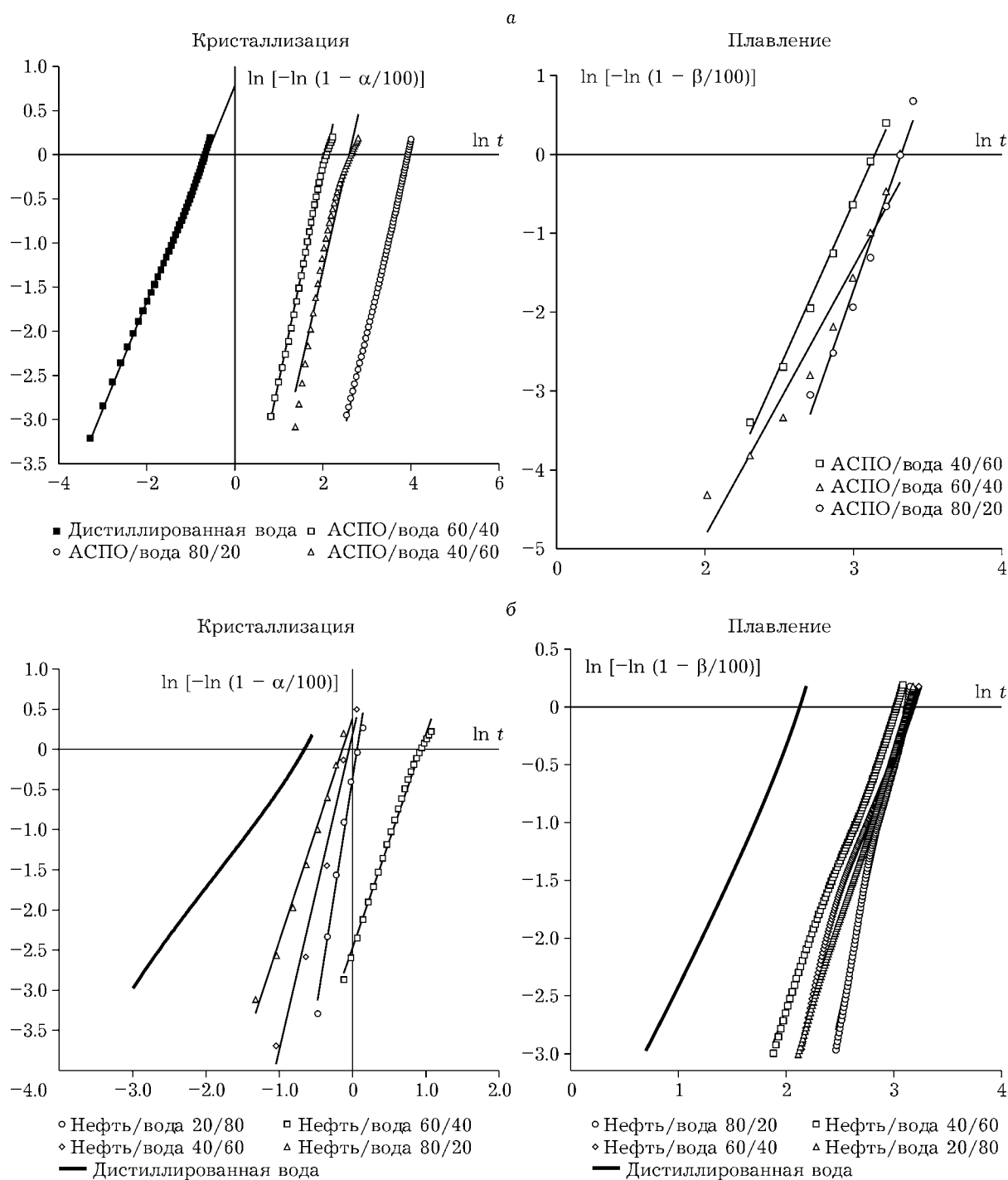


Рис. 2. Логарифмические анаморфозы кривых степеней превращения в процессе кристаллизации ( $\alpha$ ) и плавления ( $\beta$ ) в эмульсиях “АСПО/вода” (а) и “нефть/вода” (б).

В работе [23] показана возможность применения уравнения Аврами в условиях неизотермического эксперимента при описании процесса кристаллизации на его начальных стадиях при  $\alpha = 0.05-0.7$ . На рис. 2 представлены полученные логарифмические анаморфо-

зы кинетических кривых в координатах  $\ln [-\ln (1 - \alpha)] - \ln t$ . Видно, что на исследуемом участке значений  $\alpha$  они спрямляются. Таким образом, доказана правомерность применения уравнения Аврами для данных условий эксперимента.

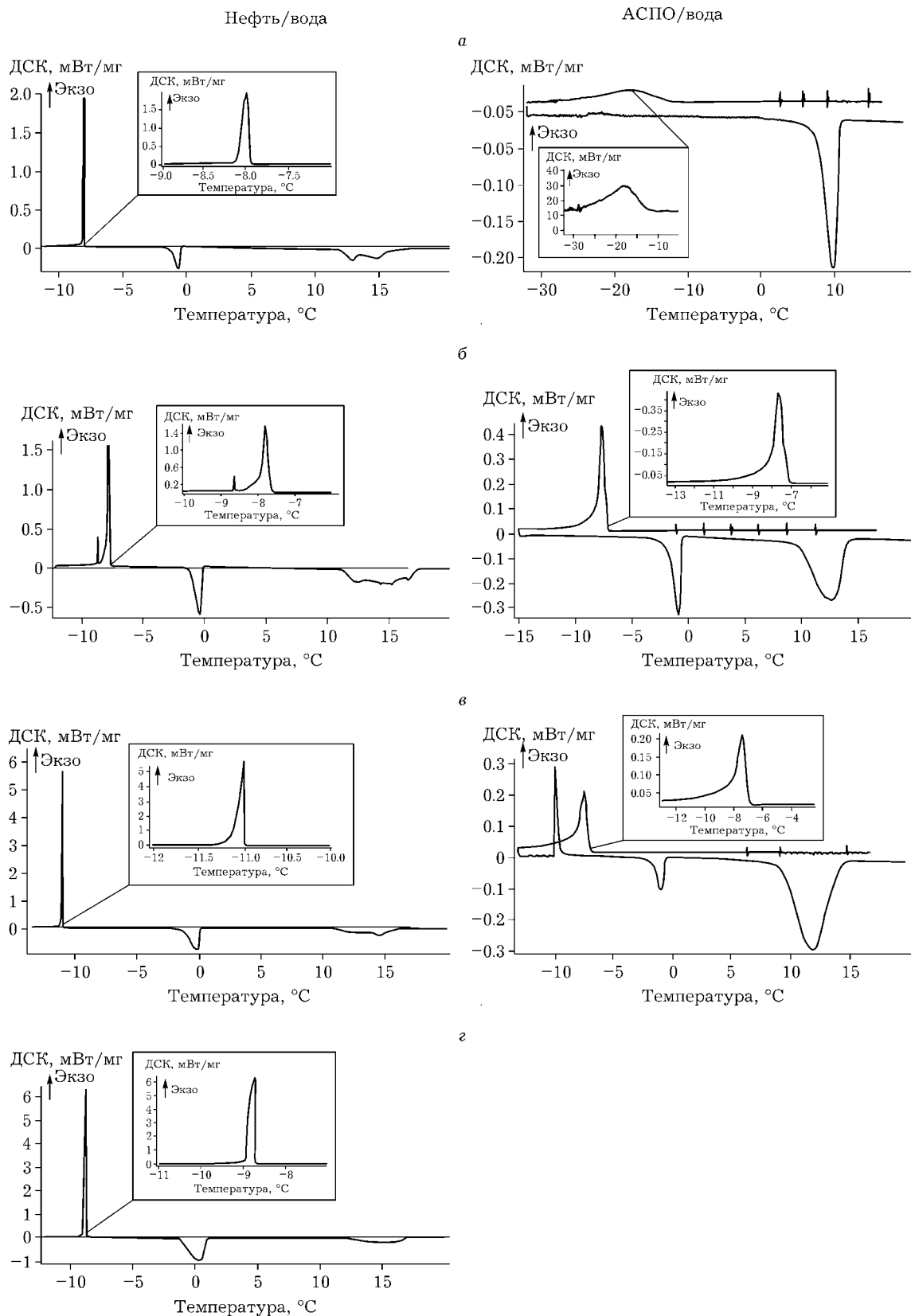


Рис. 3. ДСК-термограммы образцов эмульсий “нефть/вода” и “АСПО/вода” с различным содержанием воды: 80/20 (а), 60/40 (б), 40/60 (в), 20/80 (г).

Истинную константу скорости процесса  $K_i$  ( $K_{кр}$  – кристаллизации,  $K_{пл}$  – плавления) находили по формуле Саковича согласно [24]:

$$K_i = nk^{1/n}$$

Для изучения морфологии растущих в эмульсионных средах гидратов природного газа осуществлен синтез из выдержанных образцов эмульсий на оригинальной установке, описанной в [25]. С этой целью образец эмульсии массой 30 г помещали в полипропиленовую емкость вместимостью 0.5 л и загружали в стальную ячейку высокого давления. После герметизации ячейку вакуумировали и нагнетали до давления 75 атм (природный газ). Синтез осуществляли в аналогичном режиме, что и при ДСК-анализе образцов эмульсий [26].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены термограммы образования гидратов природного газа в образцах нефть/вода и АСПО/ вода. Видно, что все полученные термограммы состоят из двух сегментов – охлаждения и нагревания, также получены экзотермы образования и эндотермы плавления гидрата.

Характер термограмм всех образцов, кроме системы АСПО/вода 80/20, идентичен. При охлаждении образцов наблюдается один асимметричный экзотермический эффект кристаллизации воды в гидратсодержащую фазу, а на эндотермах плавления зарегистрированы два эндотермических эффекта – плавления льда и разложения гидрата. В образце АСПО/вода 80/20 пик плавления льда не зарегистрирован, что указывает на образование гид-

рата природного газа из жидкой воды при охлаждении этой эмульсии.

Установлено, что для всех образцов эмульсий “нефть/вода” экзотермический пик представляет собой сумму множества кристаллизационных пиков с одним общим основанием. Форма его имеет асимметрию, которая увеличивается с ростом доли воды в составе эмульсии. Видно, что пик кристаллизации образца нефтяной эмульсии состава 20/80 имеет резкое начало и растянутое завершение, характерные для теплового эффекта замерзания непрерывной фазы. Со снижением доли воды в эмульсии асимметричность пика кристаллизации уменьшается и минимальна в случае образца 80/20. Это свидетельствует о замерзании преимущественно мелкодисперсной эмульсии, в которой каждая капля воды кристаллизуется в индивидуальном порядке. Таким образом, в эмульсиях нефти и воды при низкой обводненности процесс кристаллизации протекает в “микрореакторах”, а при высокой обводненности – как в непрерывной фазе (по “эстафетному” типу).

Обнаружено, что эмульсии “АСПО/вода” кристаллизуются аналогичным образом: в случае соотношения 80/20 пик кристаллизации воды имеет вид очень пологой кривой Гауссовой формы, а процесс протекает независимо в каждой капле; для состава 60/40 пик уже асимметричен: часть капель воды кристаллизуется в непрерывной фазе; при соотношении 40/60 пик имеет очень резкое начало, а сам процесс протекает как на стадии охлаждения эмульсии, так и при ее нагревании.

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры процессов кристаллизации гидратов природного газа в эмульсиях различного состава ( $n$  – показатель, характеризующий механизм процесса,  $K_{кр}$  – константа скорости кристаллизации,  $R^2$  – величина достоверности аппроксимации)

Соотношение фаз “органическая фаза/вода”	Тип органической фазы					
	Нефть			АСПО		
	$n_{кр}$	$K_{кр}, \text{мин}^{-1}$	$R^2$	$n_{кр}$	$K_{кр}, \text{мин}^{-1}$	$R^2$
80/20	2.5	2.9	0.998	2.1	0.04	0.999
60/40	2.5	2.3	0.999	2.5	0.32	0.996
40/60	2.7	3.4	0.997	2.8	0.24	0.992
20/80	3.9	3.2	0.984	–	–	–

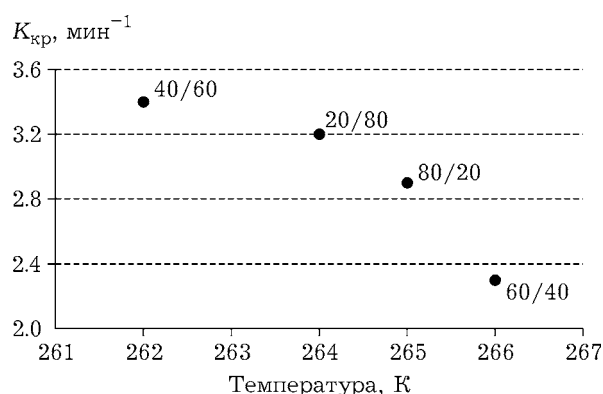


Рис. 4. Зависимость констант скорости процесса кристаллизации гидратов природного газа ( $K_{кр}$ ) в эмульсиях нефти от температуры процесса кристаллизации.

На основании анализа полученных ДСК-термограмм эмульсий определены кинетические параметры процессов образования гидратсодержащей смеси в эмульсиях нефти и АСПО (табл. 1). Видно, что во всех случаях  $n > 1$ , следовательно, фазовые превращения происходят в кинетической области. Процесс кристаллизации гидратов природного газа в дистиллированной воде характеризуется следующими показателями:  $n_{кр} = 1.5$ ,  $K_{кр} = 3.4$  мин<sup>-1</sup>,  $R^2 = 0.991$ , т. е. для эмульсий нефти параметр  $n_{кр}$  в 1.6–2.6 раза, а эмульсий АСПО – в 1.4–1.9 раза выше по сравнению с таковым для дистиллированной воды. Установлено, что с ростом обводненности эмульсий  $n_{кр}$  возрастает, что, вероятно, связано с повышением степеней свободы процесса кристаллизации и с переходом от “микрореакторного” механизма кристаллизации водной фазы к “эстафетному”. Следовательно, образование гидрата природного газа в эмульсиях нефти протекает по более

сложному пути, чем в дистиллированной воде, и с повышением доли воды механизм процесса усложняется.

Согласно расчетам,  $K_{кр}$  гидратов в эмульсиях нефти в среднем в 15 раз выше, чем в эмульсиях АСПО, что связано с более плотной и вязкой консистенцией эмульсии АСПО по сравнению с жидкой эмульсией нефти. Установлено, что с повышением температуры кристаллизации  $K_{кр}$  эмульсий нефти уменьшается (рис. 4). Это согласуется с данными [13] о том, что по мере переохлаждения эмульсии нефти, определяемого как разность между равновесной температурой гидратообразования и наблюдаемой в эксперименте ДСК температурой кристаллизации системы, скорость образования гидратов метана возрастает.

В табл. 2 представлены результаты ДСК-анализа констант скорости процесса плавления гидратов природного газа в эмульсиях нефти и АСПО. Отметим, что в случае плавления гидратов, синтезированных в дистиллированной воде,  $K_{пл} = 0.46$  мин<sup>-1</sup>,  $R^2 = 0.992$ . По сравнению с ними скорость плавления гидратов, полученных в эмульсиях, в 2–2.5 раза меньше. Гидраты в эмульсиях АСПО разлагаются примерно с одинаковой скоростью, независимо от состава эмульсии, и по устойчивости сопоставимы с гидратами, растущими в эмульсиях “нефть/вода” 60/40, 40/60. Из данных табл. 2 видно, что константы разложения гидратов газа, полученных в эмульсиях нефти, уменьшаются с увеличением доли воды. Например, для гидрата, синтезированного из эмульсии состава “нефть/вода” 80/20,  $K_{пл}$  в два раза выше по сравнению с  $K_{пл}$  для гидрата, полученного из эмульсии состава 20/80. Таким образом, гидраты, полученные из вы-

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости плавления гидратов природного газа ( $K_{пл}$ ) в эмульсиях различного состава ( $R^2$  – величина достоверности аппроксимации)

Соотношение “органическая фаза/вода”	Тип органической фазы			
	Нефть		АСПО	
	$K_{пл}$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_{пл}$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$
80/20	0.28	0.999	0.16	0.998
60/40	0.16	0.991	0.18	0.999
40/60	0.16	0.996	0.18	0.999
20/80	0.12	0.999	–	–

сокообводненных нефтяных эмульсий, разлагаются медленнее, следовательно, их устойчивость выше. По-видимому, это связано с тем, что в эмульсиях с низкой обводненностью образуются мелкодисперсные легкоплавкие гидраты, а в высокообводненных эмульсиях растут агломераты гидратов, которые разлагаются медленнее. С другой стороны, это обусловлено различием в их плотности: нефтяные эмульсии с высокой долей воды характеризуются вязкой и плотной текстурой, что снижает эффективность теплообмена при разложении гидрата. Так, в работе [27] пока-

зано, что наиболее стойкие водонефтяные эмульсии типа “шоколадный мусс” имеют специфическую структуру эмульсии-геля, содержание воды составляет 80–85 мас. %.

На рис. 5 представлены фотографии гидратов природного газа в исследуемых эмульсионных системах, синтезированных в камерах-ячейках высокого давления. Видно, что в эмульсиях нефти гидраты формируются по всему объему жидкой нефтяной фазы, при высоком содержании воды гидраты агломерируют и образуют слоистые структуры, из которых выталкивается гид-

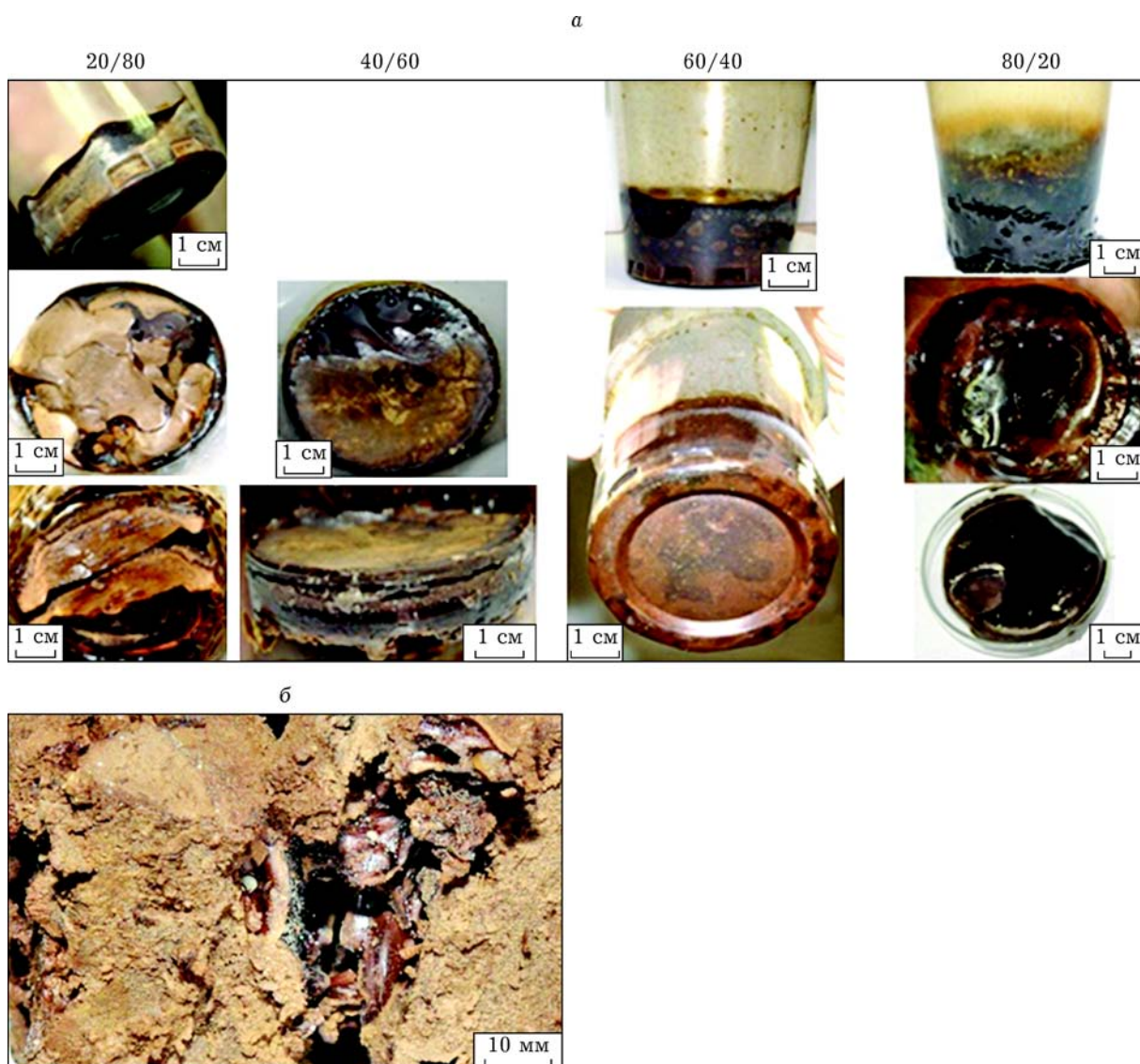
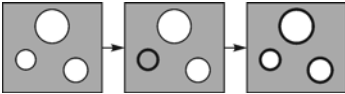
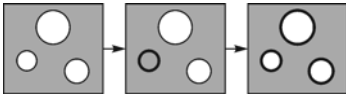
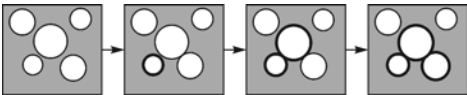
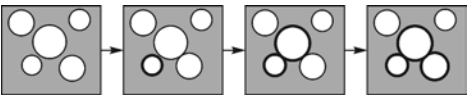
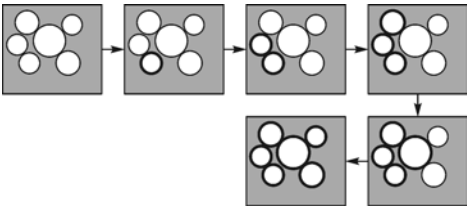


Рис. 5. Фотографии образцов гидратов природного газа в эмульсиях нефти (а) и АСПО (б), полученные в ячейке высокого давления.



ТАБЛИЦА 3

Предполагаемый механизм гидратообразования в среде эмульсий “нефть/вода” и “АСПО/вода” с различной степенью обводненности

Нефть/вода	АСПО/вода
I. Обводненность менее 40 мас. %	
 <p>“Микрореакторный” механизм – простой (<math>n_{кр} = 2.5</math>), протекающий с низкой скоростью (<math>K_{кр} = 2.3-2.9 \text{ мин}^{-1}</math>), с образованием легкоплавких гидратов (<math>K_{пл} = 0.28 \text{ мин}^{-1}</math>)</p>	 <p>“Микрореакторный” механизм – простой (<math>n_{кр} = 2.1</math>), протекающий с очень низкой скоростью (<math>K_{кр} = 0.4 \text{ мин}^{-1}</math>), с образованием гидратов средней устойчивости (<math>K_{пл} = 0.16 \text{ мин}^{-1}</math>)</p>
II. Обводненность 40–60 мас. %	
 <p>Смешанный механизм (<math>n_{кр} = 2.7</math>, <math>K_{кр} = 2.9-3.2 \text{ мин}^{-1}</math>)</p>	 <p>Смешанный механизм (<math>n_{кр} = 2.5-2.8</math>; <math>K_{кр} = 0.24-0.32 \text{ мин}^{-1}</math>), с образованием гидратов средней устойчивости (<math>K_{пл} = 0.18 \text{ мин}^{-1}</math>)</p>
III. Обводненность более 80 мас. %	
 <p>“Эстафетный” механизм – усложненный (<math>n_{кр} = 3.9</math>), протекающий с высокой скоростью (<math>K_{кр} = 3.2-3.4 \text{ мин}^{-1}</math>) и с образованием устойчивых агломератов (<math>K_{пл} = 0.12 \text{ мин}^{-1}</math>)</p>	–

рофобная нефть. В эмульсиях АСПО гидраты представлены дисперсными частицами, равномерно распределенными в массе отложений за счет ограничения свободного перемещения из-за плотной консистенции эмульсии, и крупными каплевидными фрагментами, вероятно, в результате неравномерного смешивания эмульсии.

Таким образом, на морфологию растущих в эмульсиях гидратов влияют ее консистенция и плотность, и в эмульсиях нефти гидраты агломерируют в крупные структуры, тогда как в плотных эмульсиях АСПО с “жесткой” структурой гидраты формируются во всем объеме, не слипаясь между собой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно предложить следующий возможный механизм образования гидратных частиц в эмульсиях “нефть/вода” и “АСПО/вода” (табл. 3). В эмульсиях нефти с ростом обводненности “микрореакторный” механизм кристаллизации водных капель дополняется “эстафетной” передачей процесса кристаллизации, тогда как в эмульсиях АСПО основной механизм зарождения гидратных частиц имеет индивидуальную природу, а “эстафетный” механизм не реализуется ввиду плотной “жесткой” структуры эмульсии АСПО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания (проект 10.7697.2017/ ВУ “Организация проведения научных исследований”) и госзаказа РФ (№ 0377-2016-0003).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Sloan E. D., Koh C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. London-NY: CRC Press, Boca Rator, 2008. 752 p.
- 2 Бык С. III. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
- 3 Sum A. K., Koh C. A., Sloan E. D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48, No. 16. P. 7457–7465.
- 4 Sloan E. D. *Hydrate Engineering*. Vol. 21. Doherty ser. / Ed. by B. Bloys. Richardson, Texas: SPE H. L., 2000. 89 p.
- 5 Zerpa L. E., Salager J.-L., Koh C. A., Sloan E. D., Sum A. K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50, No. 1. P. 188–197.
- 6 Sum A. K., Koh C. A., Sloan E. D. // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, No. 7. P. 4046–4052.
- 7 Creek J. L. // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, No. 7. P. 4112–4116.
- 8 Pat. US 20090124520 A1/ Tohidi B, 2009.
- 9 Moradpour H., Chapoy A., Tohidi B. // *Proc. 7th Int. Conf. on Gas Hydrates (ICGH 2011, July 17–21, 2011, Edinburgh)*. Scotland, United Kingdom, 2011.
- 10 Leba H., Cameirao A., Herri J.-M., Darbouret M., Peytavy J.-L., Glénat P. // *Chem. Eng. Sci.* 2010. Vol. 65, No. 3. P. 1185–1200.
- 11 Dalmazzone D., Kharrat M., Lachet V., Fouconnier B., Clausse D. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. Vol. 70, No. 2. P. 493–505.
- 12 Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C., Rousseau L. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006. Vol. 85, No. 2. P. 361–368.
- 13 Dalmazzone D., Hamed N., Dalmazzone C. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64, No. 9. P. 2020–2026.
- 14 Dalmazzone C., Noik C., Clausse D. // *Oil&Gas Science and Technology, Rev. IFP*. – 2009. Vol. 64, No. 5. P. 543–555.
- 15 Colombel E., Gateau P., Barre L., Gruy F., Palermo T. // *Oil&Gas Science and Technology, Rev. IFP*. 2009. Vol. 64, No. 5. P. 629–636.
- 16 Clausse D., Gomez F., Dalmazzone C., Noik C. // *J. Colloid. Interface Sci.* 2005. Vol. 287, No. 2. P. 694–703.
- 17 Davies S. R., Hester K. C., Lachance J. W., Koh C. A., Sloan E. D. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. Vol. 64, No. 2. P. 370–375.
- 18 Стопорев А. С., Манаков А. Ю., Алтунина Л. К., Богословский А. В., Стрелец Л. А., Аладко Е. Я. // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54, № 3. С. 169–175.
- 19 Semenov M. E., Manakov A. Yu., Shitz E. Yu., Stoporev A. S., Altunina L. K., Strelets L. K., Misyura S. Ya., Nakoryakov V. E. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. Vol. 119, No. 1. P. 757–767.
- 20 Ivanova I. K., Koryakina V. V., Semenov M. E., Rozhin I. I. // *Acta Chemica Iasi*. 2016. Vol. 24, No. 2. P. 139–157.
- 21 Ivanova I. K., Semenov M. E., Koryakina V. V., Shits E. Yu., Rozhin I. I. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2015. Vol. 88, No. 6. P. 941–948.
- 22 Avrami M. // *J. Chem. Phys.* 1939. Vol. 7. P. 1103–1112.
- 23 Kuo M. C., Huang J. C., Chen M. // *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 99, No. 2–3. P. 258–268.
- 24 Рожовский А. Ю. *Кинетика топохимических реакций*. М.: Химия, 1974.
- 25 Семенов М. Е., Калачева Л. П., Шиц Е. Ю., Рожин И. И. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 2. С. 153–157.
- 26 Корякина В. В., Иванова И. К., Шиц Е. Ю. // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 6. С. 633–638.
- 27 Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Iktisanov V. A. // *J. Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 285, No. 2. P. 795–803.