

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



ДРАЧУК АНДРЕЙ ОЛЕГОВИЧ

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В
ВОДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ
ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Кислицын А.А.

Тюмень – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1 Структура и состав газовых гидратов	9
1.2 Фазовые равновесия газовых гидратов	11
1.3 Технологии получения газовых гидратов	14
1.4 Газовые гидраты в “сухой воде”	16
1.5 Особенности диссоциации газовых гидратов при температуре ниже 0°С.....	20
1.5.1 Самоконсервация	21
1.5.2 Метастабильные газовые гидраты в отсутствии льда при температуре ниже 0°С.....	31
Выводы.....	39
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1 Исходные положения	41
2.2 Материалы	41
2.3 Экспериментальная установка	44
2.4. Методики	48
2.4.1 Получение образцов “сухой воды”	48
2.4.2 Получение дисперсного льда.....	50
2.4.3 Методика определения среднего размера частиц исследуемых систем	51
2.4.4 Получение гидратов метана и расчет параметров их образования ..	54
2.4.5 Получение гидратов пропана в “сухой воде” и расчет параметров их образования.....	57
2.4.6 Диссоциация гидратов метана в “сухой воде” при атмосферном давлении и температуре ниже 0°С	58
2.4.7 Получение гидратов метана и пропана с включениями остаточной воды в форме жидкой воды или льда.....	59
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	62

3.1 Влияние содержания диоксида кремния на дисперсность стабилизированных им водных сред	62
3.2 Кинетика образования газовых гидратов в водных средах стабилизированных диоксидом кремния.....	67
3.2.1 Образование гидратов в “сухой воде”	67
3.2.2 Образование гидратов в стабилизированном диоксидом кремния льду	70
3.3 Кинетика диссоциации газовых гидратов в водных средах стабилизированных диоксидом кремния при температуре ниже 0°С	81
3.4 Диссоциация гидратов метана, полученных в “сухой воде”, при атмосферном давлении и температуре ниже 0°С	93
ВЫВОДЫ	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Газовые гидраты – это твердые кристаллические соединения включения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды и низкомолекулярных газов. Один объем воды может связать в газогидратное состояние до 180 объемов гидратообразующего газа (при н. у.: 0°C и 1 атм) [1]. Данное свойство делает газовые гидраты привлекательными для применения в технологиях транспортирования, хранения и утилизации природных газов в форме гидратов [2]. В развитии газогидратных технологий основными препятствиями являются низкая скорость и степень превращения воды в гидрат [3].

Разрабатываемые в настоящее время технологии хранения и транспортировки природного газа в форме гидратов предполагают использование явления аномально низкой скорости диссоциации гидратов при температурах ниже 0°C (эффект самоконсервации) [4]. Давление для образования гидратов уменьшается при понижении температуры. Это делает наиболее перспективным применение гидратных технологий, прежде всего, в условиях низких окружающих температур, например, в Арктике.

Недавно было показано, что скорость и степень превращения воды в гидрат может быть значительно увеличена за счет применения для получения гидратов дисперсной воды, стабилизированной гидрофобным диоксидом кремния [5]. Примером такой дисперсной системы, в частности, является “сухая вода”, которая представляет собой сыпучий порошок, полученный смешиванием в воздушной атмосфере с большой скоростью обычной воды (до 98 мас. %) и гидрофобного диоксида кремния. Также получен дисперсный лед, стабилизированный гидрофобным диоксидом кремния, путем замораживания “сухой воды” либо измельчением льда с добавлением гидрофобного диоксида кремния [6,7].

Однако кинетика образования и диссоциации при температуре ниже 0°C газовых гидратов, полученных в “сухой воде” и дисперсном льду, стабилизированном диоксидом кремния, оставались неизученными, что определило выбор темы настоящих исследований, подтверждая ее актуальность.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (16-38-00279), СО РАН (интеграционный проект № 144), Совета по грантам президента РФ (грант НШ 5582.2012.5, грант НШ 3929.2014.5, грант МК-8546.2016.8).

Основной целью настоящих исследований является установление особенностей кинетики образования и диссоциации газовых гидратов в водных средах, стабилизированных диоксидом кремния, при температуре ниже 0°C.

Задачи исследования:

- определить характер влияния компонентного состава “сухой воды” (включая замороженную “сухую воду”) на кинетику образования в ней газовых гидратов;

- установить влияния дисперсности “сухой воды”, льда, стабилизированного диоксидом кремния, на кинетику образования в них газовых гидратов;

- изучить влияние содержания диоксида кремния в “сухой воде” на кинетику диссоциации полученных в ней газовых гидратов при температуре ниже 0°C;

- установить влияние фазового состояния непрореагировавшей (остаточной) воды на диссоциацию при температуре ниже 0°C газовых гидратов, полученных в “сухой воде”.

Научная новизна. Впервые показано, что аномально низкие скорости диссоциации газовых гидратов при температуре ниже 0°C и атмосферном давлении, известные ранее для гидратов метана (эффект самоконсервации), сохраняются также для гидратов метана, полученных в “сухой воде”.

Впервые показано также, что существует оптимальная концентрация диоксида кремния в “сухой воде”, при которой скорость образования гидратов метана и эффективность их самоконсервации являются максимальными. Уменьшение концентрации диоксида по сравнению с оптимальным значением приводит к замедлению скорости образования гидрата, а увеличение – к повышению дисперсности гидратов и уменьшению эффективности их самоконсервации.

Впервые экспериментально установлено, что при температуре ниже точки плавления льда механизм диссоциации газовых гидратов на лед и газ либо на переохлажденную воду и газ зависит от фазового состояния остаточной воды (лед либо вода в переохлажденном состоянии).

Практическая значимость. Данные о влиянии фазового состояния остаточной воды на механизм диссоциации газовых гидратов при температуре ниже 0°C могут быть использованы при разработке моделей диссоциации газовых гидратов и оценке их устойчивости. Полученные результаты исследования кинетики образования газовых гидратов в “сухой воде” и их диссоциации при температуре ниже 0°C могут найти применение при разработке технологий транспортирования, хранения и утилизации природных газов в форме газовых гидратов.

На защиту выносятся:

- экспериментальные доказательства существования аномально низких скоростей диссоциации гидратов метана, полученных в “сухой воде”, при температуре ниже 0°C и атмосферном давлении (эффект самоконсервации);
- результаты изучения влияния содержания диоксида кремния в “сухой воде” на кинетику диссоциации, полученных в ней газовых гидратов, при температуре ниже 0°C и атмосферном давлении;
- экспериментально определенная величина концентрации диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды”, при которой скорость образования гидратов метана в “сухой воде” и эффективность их самоконсервации близки к максимальным значениям;
- экспериментальные доказательства влияния фазового состояния остаточной воды на механизм диссоциации и устойчивость газовых гидратов ниже 0°C.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных в работе результатов подтверждена их воспроизводимостью в пределах сделанных оценок экспериментальных погрешностей, а также повторяемостью при использовании разных методов исследования (термический анализ, P-V-T измерения,

оптическая микроскопия, ЯМР-спектроскопия). Полученные экспериментальные результаты в пределах погрешности согласуются с литературными данными.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях в том числе: 7-я школа-семинар молодых ученых “Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника, инновационные технологии” (Тюмень, 2013); Международная конференция “Криология Земли: XXI век” (Пушино, Россия, 2013); Всероссийская конференция “Газовые гидраты в экосистеме Земли’ 2014” (Новосибирск, 2014); 8-я Международная конференция по газовым гидратам (ICGH8) (Пекин, 2014); Международная научная конференция “Permafrost in XXI century: basic and applied researches” (Пушино, Россия, 2015); Международная научная конференция “Arctic, Subarctic: mosaic, contrast, variability of the Cryosphere” (Тюмень, 2015); Всероссийская молодежная научно-практическая конференция “Научная и производственная деятельность – средство формирования среды обитания человечества” (Тюмень, 2016); Международная научная конференция “Earth's Cryosphere: Past, Present and Future” (Пушино, Россия, 2017); 9-я Международная конференция по газовым гидратам (ICGH9) (Денвер, Колорадо, США, 2017).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 работ, включая 6 статей в рецензируемых зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад соискателя. Основной объем экспериментальных исследований, и обработка полученных результатов выполнялись автором лично.

Автор выражает благодарность научному руководителю, а также коллегам из Института криосферы Земли за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

Особую благодарность автор выражает к.ф.-м.н., ведущему научному сотруднику Института криосферы Земли СО РАН Поденко Льву Степановичу за консультации и помощь в выполнении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов и формулировке выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 118 страницы, включает 56 рисунков и 12 таблиц. Список литературы содержит 168 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В истории исследования газовых гидратов обычно выделяют три исторически важных этапа [8]. Первый этап начался в 1811 году, когда Хемфри Дэви опубликовал первую работу, связанную с газовыми гидратами. Пропуская хлор через воду при атмосферном давлении и температурах близких к 0°C, Х. Дэви получил в стеклянной колбе желтоватый осадок – гидрат хлора [9]. Начиная с этого момента и вплоть до 30-х годов прошлого столетия изучение газовых гидратов носило чисто академический характер и не находило практического применения.

В 30-х годах XX века начался второй этап, когда бурно развивающаяся газовая промышленность столкнулась с серьезной проблемой образования гидратов в трубопроводах при добыче и транспорте газа [10]. В это время большинство работ были посвящены тщательному изучению гидратов углеводородных газов и методов борьбы с процессами гидратообразования. Эти вопросы подробно рассмотрены в книгах [11-14].

Третий этап связан с открытием в середине 1960-х годов советскими учеными существования газовых гидратов в земной коре [15]. Это открытие разожгло интерес к газовым гидратам исследовательских групп всего мира. По последним оценкам количество природного газа в форме газовых гидратов в Земле составляет $3 \cdot 10^{15}$ м³ [16], что значительно превышает современные запасы обычного природного газа ($0,4 \cdot 10^{15}$ м³ [17]). В связи с этим газовые гидраты считаются самым перспективным нетрадиционным источником энергии в 21 веке [18-21].

Также природные газовые гидраты могут оказывать существенное влияние на климат, вследствие выделения находящихся в них парниковых газов [22-25], и являться причиной аварий при строительстве и эксплуатации сооружений в районах распространения криолитозоны [26-29].

Кроме того, в настоящее время активно рассматривается использование газовых гидратов в альтернативных технологиях транспортирования и временного хранения природного газа в форме газовых гидратов [30-36].

1.1 Структура и состав газовых гидратов

Газовые гидраты представляют собой соединения-включения (клатраты), в которых включенные молекулы газа удерживаются, построенной из молекул воды, кристаллической решеткой с помощью ван-дер-ваальсовых сил [37].

Они напоминают внешним видом снег или рыхлый лед (рис. 1.1) и характеризуются общей формулой $M \cdot nH_2O$, где M – молекула газа, а n – гидратное число (число молекул воды на одну молекулу газа в гидрате – переменная величина, зависящая от типа газа и условий гидратообразования). Способностью образовывать гидраты обладают многие газы, органические жидкости (в основном летучие), а также их двойные и многокомпонентные смеси (Ar , N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , изо- C_4H_{10} , H_2S , SO_2 , Cl_2 , CS_2 , галогенпроизводные углеводородов C_1 - C_4 , циклические и простые эфиры и т. д.) [39].



Рис. 1.1 Синтетические гидраты природного газа, полученные из дисперсного льда (а) и полусферических заготовок льда (б) [38]

Строение многих гидратов определено рентгеноструктурными исследованиями и кристаллохимическим моделированием в 1950-е годы [40-43].

Практически все газовые гидраты, образующиеся при низких давлениях (до 100 МПа), имеют одну из двух кристаллических решеток – объемно-центрированную кубическую (КС-I) и гранецентрированную кубическую (КС-II) [4]. Кристаллические решетки структур I и II представлены на рисунке 1.2а, б.

Позже, в 1987 г., группой ученых из канадского национального исследовательского центра была открыта гексагональная структура ГС-III [44] (рис. 1.2в).

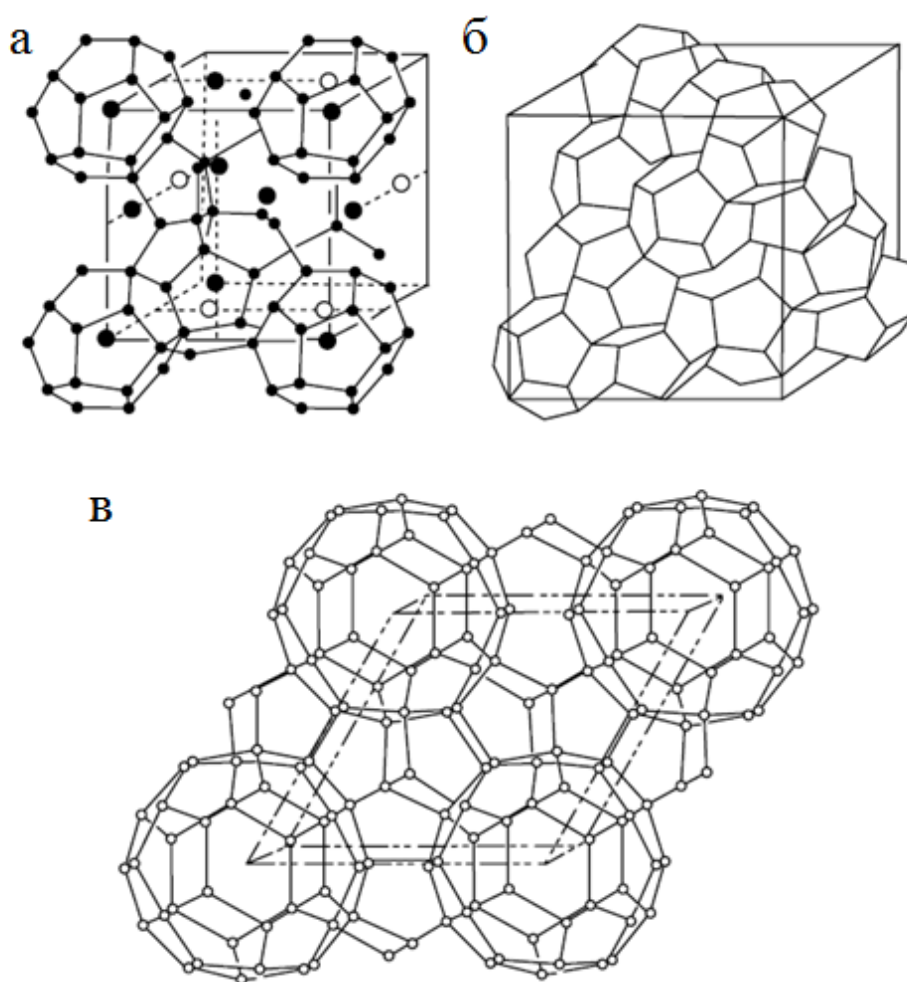


Рис. 1.2 Кристаллические решетки газовых гидратов: а – КС-I, б – КС-II, в – ГС-III [8]

У структуры КС-I элементарная ячейка построена из 46 молекул воды. В ней имеется восемь полостей, доступных молекулам газа (2 малые и 6 больших). Эти полости образованы двумя противоположащими шестиугольниками и двенадцатью пятиугольниками, расположенными между ними. У структуры КС-II элементарная ячейка построена из 136 молекул воды. Ячейка содержит

24 полости: 16 малых и 8 больших. Общий вид малых и больших полостей структур КС-I и КС-II представлен на рисунке 1.3.

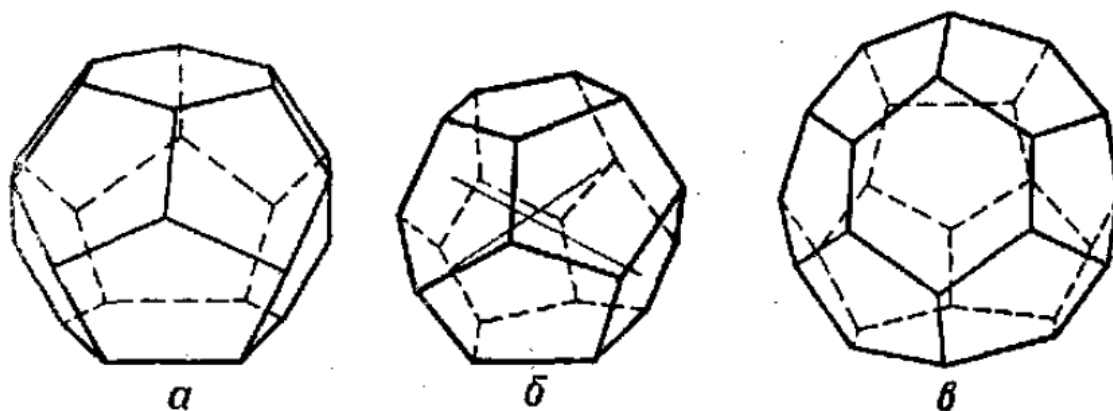


Рис. 1.3 Общий вид малых и больших полостей кристаллической решетки гидрата: *а* – малая полость структур КС-I и КС-II; *б* – большая полость структуры КС-I; *в* – большая полость структуры КС-II [45]

Кристаллическая структура газовых гидратов зависит от размера молекул газа-гостя. Например, гидраты КС-I образуют газы, размер молекул которых 0,43-0,58 нм. Структуру КС-I образуют индивидуальные газы, такие как метан, этан, углекислый газ. Гидраты КС-II образуются в случае, если размер молекулы-гостя равен 0,58-0,72 нм. Структуру КС-II образуют газы: кислород, азот, пропан, аргон.

Следует отметить, что структура гидратов не всегда однозначно определяется размером молекулы гостя. Так, например, некоторые малые по размеру молекулы (Ar, Kr, N₂, O₂) образуют гидраты КС-II (а не КС-I как предполагалось) с заполнением обоих типов полостей [4].

Гидраты природных углеводородных газов имеют главным образом, структуру КС-II. Например, смесь метана и пропана уже при объемном содержании пропана более 0,2 процентов образует гидрат КС-II [26].

1.2 Фазовые равновесия газовых гидратов

Условия образования газовых гидратов из жидкой воды или льда в соответствии с обобщенным уравнением $M + nH_2O \rightarrow M \cdot nH_2O$ можно наглядно представить, используя фазовые диаграммы равновесия. Наиболее известная,

диаграмма описывает гетерогенное равновесие в трехфазной двухкомпонентной системе: вода (лед)–гидрат–газ. На рисунке 1.4 приведены примеры таких фазовых диаграмм для метана, этана, пропана и изо-бутана.

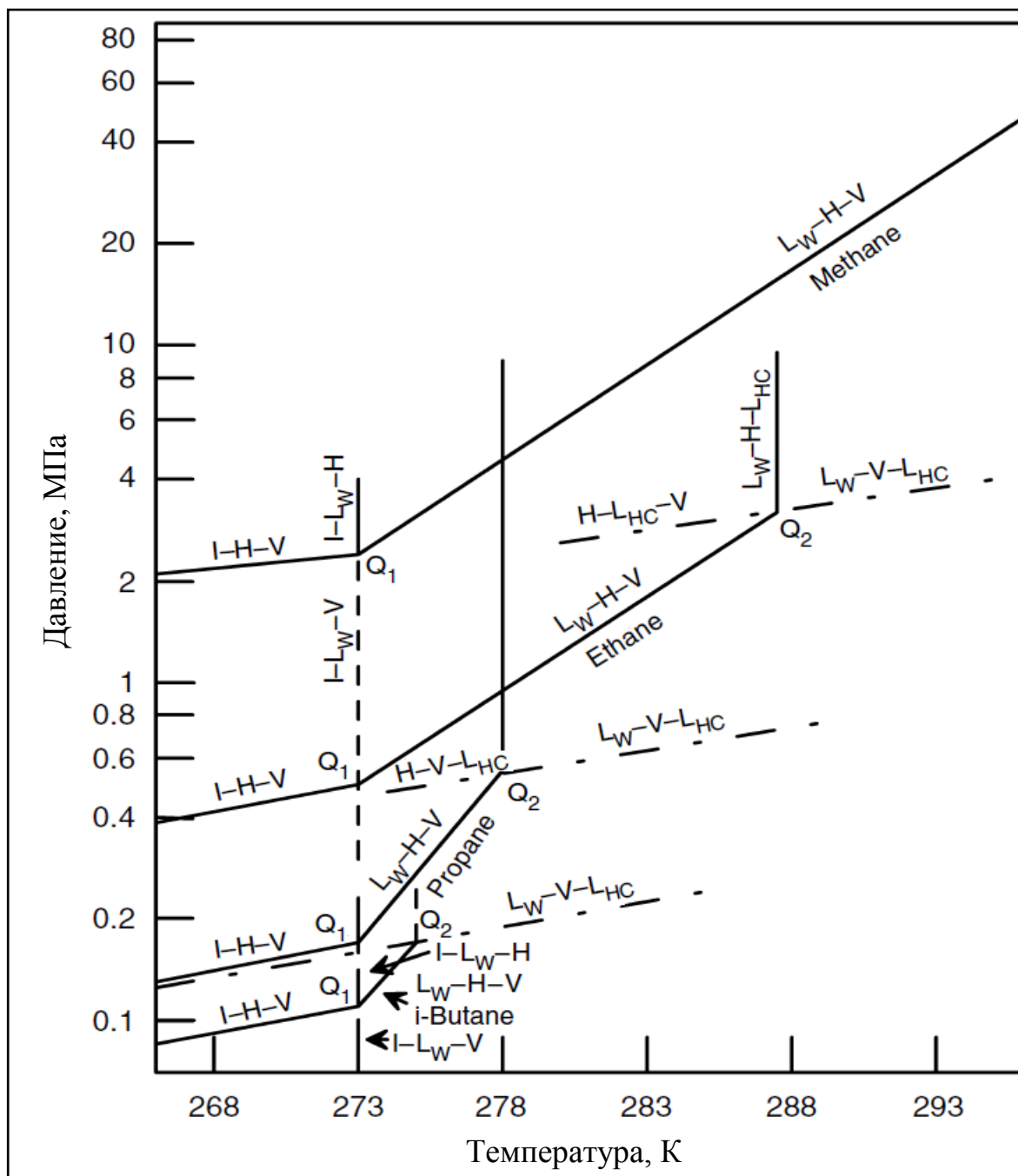


Рис. 1.4 Фазовые диаграммы гидратов метана, этана, пропана и изо-бутана.

Q_1 и Q_2 – квадрупольные точки, отвечающие равновесию четырех фаз. В точке Q_1 сосуществуют лед, вода, гидрат и газ, в точке Q_2 – вода, гидрат, газ и сжиженный газ [8]

Наибольший практический интерес представляют равновесия “вода–гидрат–газ” (кривая Lw-H-V) и “лед–гидрат–газ” (кривая I-H-V). Равновесные параметры гидратообразования описываются обычно аналитическими зависимостями вида $\ln p = A + \frac{B}{T}$. В таблице 1.1 приведены параметры для уравнения расчета равновесных условий для гидратов индивидуальных газов.

Большой объем данных по фазовым равновесиям различных гидратов индивидуальных газов и газовых смесей приводится в работах [4, 8].

Таблица 1.1 – Условия трехфазных равновесий для гидратов индивидуальных газов, рассчитываемые по формуле $p[\text{кПа}] = \exp\left(A + \frac{B}{T[\text{К}]}\right)$ [8]

Газ	Фазовое равновесие	Температура, °С	A	B
CH ₄	вода–гидрат–газ	0-25	38,980	-8533,80
CH ₄	лед–гидрат–газ	-25-0	14,717	-1886,79
C ₂ H ₆	вода–гидрат–газ	0-14	44,273	-10424,25
C ₂ H ₆	лед–гидрат–газ	-25-0	17,511	-3104,54
C ₃ H ₈	вода–гидрат–газ	0-5	67,130	-16921,84
C ₃ H ₈	лед–гидрат–газ	-25-0	17,156	-3269,65
изо-C ₄ H ₁₀	вода–гидрат–газ	0-1,5	61,740	-15571,43
изо-C ₄ H ₁₀	лед–гидрат–газ	-25-0	18,950	-3887,32
CO ₂	вода–гидрат–газ	0-11	44,580	-10246,28
CO ₂	лед–гидрат–газ	-25-0	18,594	-3161,41
N ₂	вода–гидрат–газ	0-25	37,808	-7688,63
N ₂	лед–гидрат–газ	-25-0	15,129	-1504,28
H ₂ S	вода–гидрат–газ	0-25	34,828	-8266,10
H ₂ S	лед–гидрат–газ	-25-0	16,560	-3270,41

1.3 Технологии получения газовых гидратов

В последнее время наблюдается повышенный интерес к газовым гидратам в связи с их возможным применением в технологиях разделения газовых смесей [46-48], транспортировки и хранения природного газа [49-54], захоронения CO₂ [51,55-57], а также как к альтернативному источнику природных энергоресурсов [18-21]. Газогидратные технологии могут обеспечить более дешевые и безопасные условия транспортировки и хранения газа по сравнению со строительством новых трубопроводов и железнодорожных систем, хранением газа в сжатом состоянии (требующем высоких давлений, 20-25 МПа) и сжижением газа (требующем криогенных температур ниже -160°C).

Однако широкое практическое применение газогидратных технологий сдерживается необходимостью решения комплекса проблем, связанных с ускорением образования газовых гидратов и уменьшением количества остаточной воды, а также повышением стабильности гидратов при хранении и транспортировке.

Низкая скорость и степень перехода воды в гидрат связаны с низкой растворимостью природного газа в воде, в результате чего процесс гидратообразования происходит только на межфазной поверхности вода–газ и с течением времени это приводит к образованию гидратной пленки, препятствующей дальнейшему превращению воды в гидрат. Для решения данной проблемы обычно применяют две группы методов [58,59]: механические (динамические) и химические.

Химические методы заключаются в изменении свойств реагентной системы путем добавления низких доз поверхностно-активных веществ (ПАВ) для уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела вода–газ и повышения растворимости газа в жидкой воде [58]. Для уменьшения времени образования гидратов и повышения количества перешедшей в гидрат воды в качестве ПАВ чаще всего используют додецилсульфат натрия [60-62]. Подробный обзор исследований образования газовых гидратов в присутствии поверхностно-активных веществ представлен в работах [3,59,63].

Поскольку газогидратные технологии предполагается использовать для длительной транспортировки газа на большие расстояния, то большое значение в данном случае будет играть стабильность образующихся газовых гидратов. Lin et al. [64] изучали стабильность гидрата метана, полученного из воды с додецилсульфатом натрия и без него, и обнаружили, что додецилсульфат натрия снижает стабильность гидрата ниже 0°C. Такие же результаты были получены в работе [65], где в качестве ПАВ использовался сульфонол. Авторы показали, что, несмотря на высокую гидратонасыщенность, искусственные образцы гидратов метана и этана, полученные из раствора сульфонола, менее стабильны при атмосферном давлении, чем гидраты из обычной воды. Ganji et al. [66] и Mandal and Laik [60] также полагают, что добавление ПАВ снижает стабильность гидратов метана и увеличивает скорость их диссоциации. Таким образом, существуют ограничения при использовании ПАВ, таких как додецилсульфат натрия, для повышения скорости образования гидратов с целью их транспортирования и длительного хранения вследствие уменьшения их стабильности.

Механические методы повышения скорости и степени перехода воды в гидрат включают в себя: перемешивание [67,68], распыление жидкости в непрерывной газовой фазе [69, 70], барботирование газа в непрерывной жидкой фазе [71].

Данные технологии требуют значительных затрат энергии, создания сложных реакторов с цепочкой дополнительных аппаратов: влагоотделителей для удаления излишков воды, оборудования для прессования гидратных гранул. Значительным недостатком процессов получения синтетических гидратов природного газа в реакторах динамического типа является их многостадийность, то есть в результате превращения воды и газа в гидрат непосредственно в реакторе может быть получен только промежуточный продукт, требующий дальнейшей переработки [72].

К механическим методам увеличения скорости и степени превращения воды в гидрат относят также использование дисперсного льда для получения газовых

гидратов, которое позволяет увеличить межфазную поверхность вода–газ [73-75]. Для описания кинетики образования гидратов из дисперсного льда обычно используют двухстадийную модель “сжимающегося ядра”. На первом этапе происходит быстрое образование газовых гидратов, которые формируют гидратную пленку на поверхности частиц льда. После формирования гидратной пленки, на втором этапе, который характеризуется диффузией газа через эту пленку к остаточному льду, происходит снижение скорости образования гидратов. Уменьшение размеров частиц дисперсного льда позволяет сократить диффузионный этап гидратообразования и, как следствие, увеличить скорость образования и степень перехода льда в гидрат [73-76]. Однако процессы спекания частиц льда приводят к снижению его дисперсности [77] и, как следствие, уменьшению скорости и степени перехода льда в гидрат.

Недавно учеными из Ливерпульского университета [5,78] для решения проблемы повышения скорости гидратообразования было предложено использовать “сухую воду” для получения в ней газовых гидратов. Они показали, что применение “сухой воды” для получения газовых гидратов резко увеличивает скорость и степень превращения воды в гидрат по сравнению с объемной водой или дисперсным льдом. Это позволяет рассматривать “сухую воду” в качестве перспективной системы для получения газовых гидратов с целью их использования в альтернативных технологиях транспортирования и временного хранения природного газа в форме газовых гидратов.

1.4 Газовые гидраты в “сухой воде”

Быстрое перемешивание воды и гидрофобного диоксида кремния приводит к формированию дисперсионной среды, состоящей из микро-капель воды, стабилизированной частицами диоксида кремния [79]. Данную дисперсию принято называть “сухой водой”, т.к. она представляет собой сыпучий порошок с высоким содержанием (до 98 мас. %) воды. В лабораторных условиях перемешивание компонентов для получения “сухой воды” обычно осуществляется в бытовом блендере в течение нескольких минут [80-82].

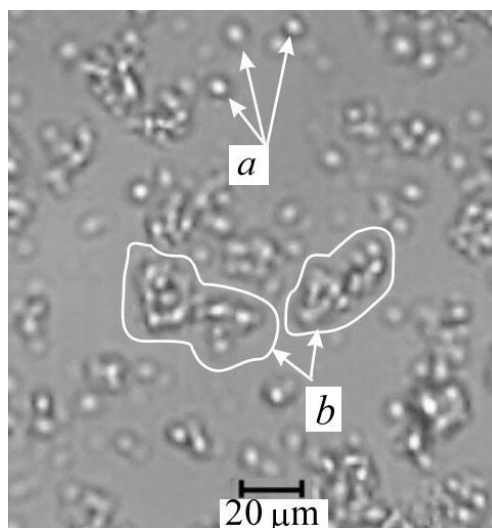


Рис. 1.5 “Сухая вода” с 10 мас. % содержанием частиц гидрофобного диоксида кремния. Одиночные капли – (а), агломераты капель – (b) [83]

Дисперсная фаза “сухой воды” состоит из отдельных микро-капель воды, размером несколько микрон, и агломератов микро-капель, размером десятки микрон (рис. 1.5) [83]. Микро-капли дисперсной фазы “сухой воды” окружены сеткой из самоассоциированных частиц гидрофобизированного нанокремнезема (рис. 1.6). Сильное сцепление частиц нанокремнезема друг с другом за счет вандер-ваальсового взаимодействия обеспечивает устойчивость дисперсной системы и предотвращает коалесценцию микро-капель “сухой воды” [84].

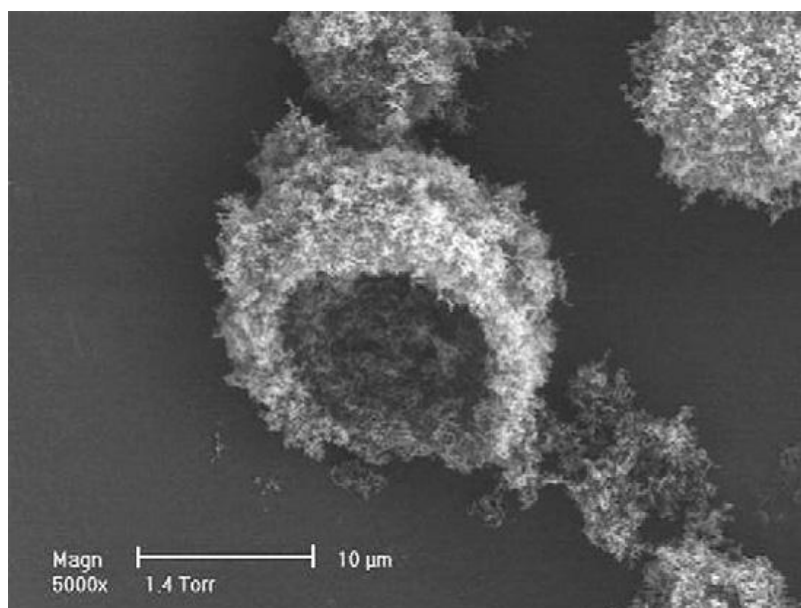


Рис. 1.6 Изображение “сухой воды” после испарения воды, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии [84]

Нужно отметить, что быстрое перемешивание воды и частиц гидрофобного диоксида кремния не всегда приводит к образованию порошкообразной дисперсной системы (“сухой воды”). В зависимости от степени гидрофобности диоксида кремния полученная система может иметь вид пасты или мусса [80,85]. В работе [86] установлено, что для получения “сухой воды” необходимо содержание на поверхности частиц диоксида кремния не более 25% силанольных групп (SiOH).

Образование газовых гидратов в “сухой воде” исследовалось в работах [5,78,82,87-95].

Как было сказано выше, впервые “сухую воду” для получения в ней газовых гидратов применили ученые из Ливерпульского университета [5], с целью решения проблемы низкой скорости и степени гидратообразования. В качестве газа-гидратообразователя ими был выбран метан. Используя разные скорости перемешивания при приготовлении “сухой воды”, Wang et al. [5] получили несколько образцов “сухой воды” с разным размером водных частиц. Из рисунка 1.7 видно, что чем выше скорость перемешивания, тем меньше средний размер частиц. “Сухая вода” подготовленная при самой высокой скорости перемешивания (19000 об/мин) демонстрировала наибольшую скорость и степень превращения воды в гидрат (рис. 1.8) [5].

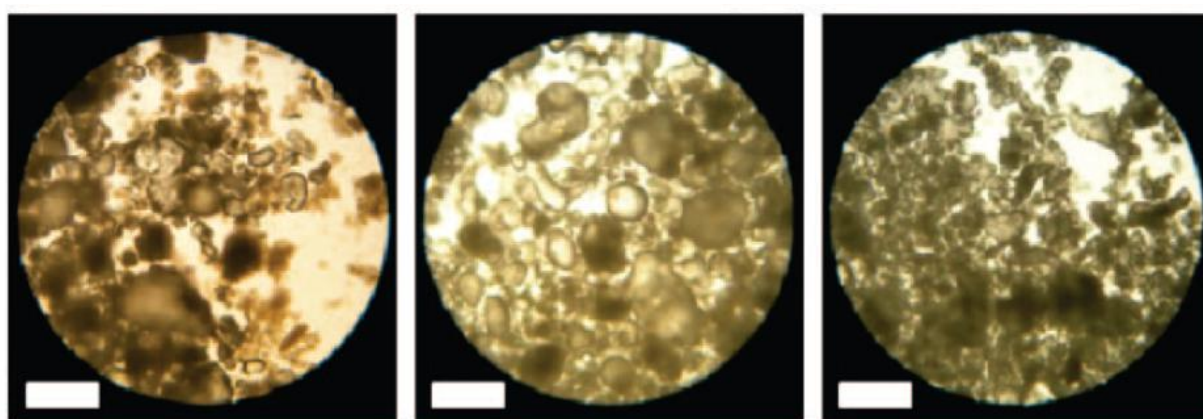


Рис 1.7 Снимки оптического микроскопа образцов “сухой воды”, приготовленных в бытовом блендере с различной скоростью перемешивания (слева на право: 16450 17500 и 19000 об/мин). Шкала 50 мкм для всех снимков [5]

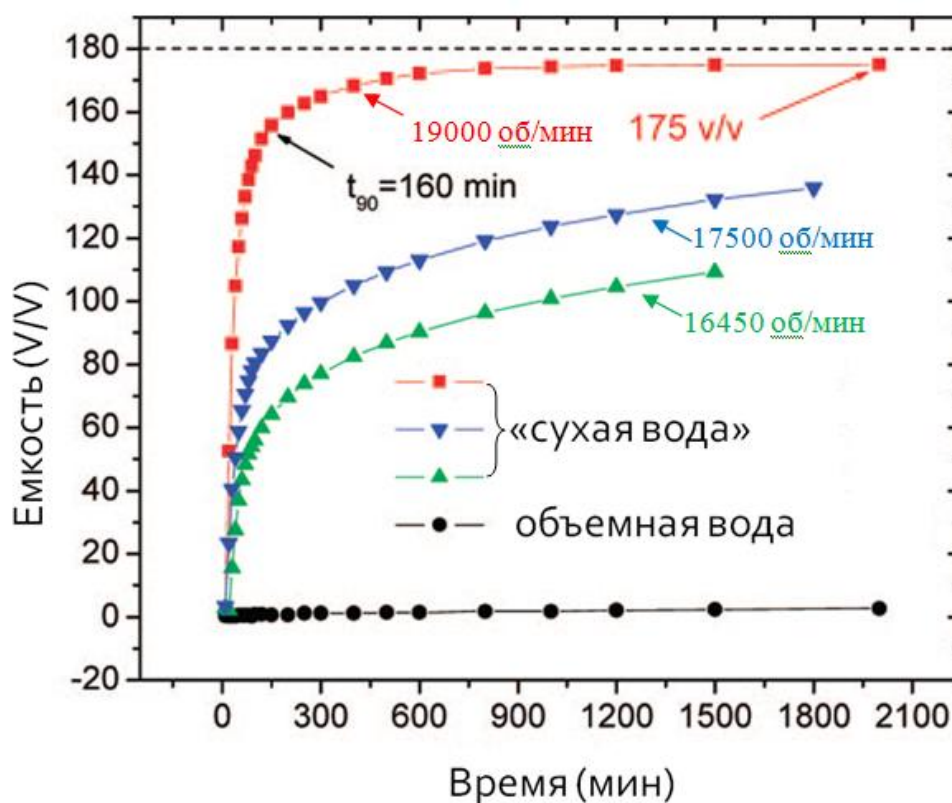


Рис. 1.8 Кинетика образования гидратов метана в “сухой воде” при 0 С [5].

Емкость – отношение объема газа (при н. у.: $T = 273,15 \text{ К}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$) поглощенного водой к объему гидрата. t_{90} – время, за которое 90% воды перешло в гидрат

Позднее [78] авторы продемонстрировали увеличение скорости образования гидратов при использовании “сухой воды” для других газов-гидратообразователей (диоксида углерода и криптона).

Liu et al. [82] провели более широкое сравнение кинетики образования гидратов метана в “сухой воде”, сопоставив ее с кинетикой образования гидратов метана в дисперсном льду, водном растворе додецилсульфата натрия (ДСН) и в обычной воде (табл. 1.2). Из таблицы 1.2 видно, что значение $V_{\text{газ}}/V_{\text{вода}}$ (где $V_{\text{газ}}$ – объем газа (при н. у.: $T = 273,15 \text{ К}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$) поглощенный водой за счет гидратообразования, $V_{\text{вода}}$ – объем воды в образце), которое характеризует степень превращения воды в гидрат, для образцов гидратов, полученных в “сухой воде”, выше по сравнению со всеми другими системами.

Таблица 1.2 – Значения $V_{\text{газ}}/V_{\text{вода}}$, измеренные для гидратов метана, полученных с использованием различных материалов [82]

Образец	Начальное давление, МПа	Температура, К	Время гидратообразования, день	$V_{\text{газ}}/V_{\text{вода}}$
“сухая вода”	8	276	1	203
“сухая вода”	8	276	1	200
Раствор ДСН	6,7	276	3	112
Раствор ДСН	8	276	3	174
Дисперсный лед	8	276	4	194
Дисперсный лед	8	276	4	193
Объемная вода	8	276	8	61,4
Объемная вода	8	276	12	63,2

Известно, что увеличение содержания диоксида кремния в “сухой воде” приводит к уменьшению размера капель воды в дисперсии “сухая вода” [83,96]. Это может влиять на кинетику образования гидратов в “сухой воде” [5], поскольку она напрямую зависит от величины межфазной поверхности [76,97,98]. Однако при изучении образования гидратов метана [78] и гидратов диоксида углерода [92] в “сухой воде” не было замечено сильного влияния содержания диоксида кремния в “сухой воде” на кинетику гидратообразования. Это может быть связано с малым диапазоном изменения содержания диоксида кремния, который не позволил существенно повлиять на размер водных капель в “сухой воде”. Для уточнения влияния содержания диоксида кремния в “сухой воде” на кинетику гидратообразования необходимы дальнейшие исследования.

1.5 Особенности диссоциации газовых гидратов при температуре ниже 0°C

Разрабатываемые в настоящее время технологии хранения и транспортировки природного газа в форме гидратов предполагают использование явления аномально низкой скорости диссоциации гидратов при температурах ниже 0°C [99], известное как эффект самоконсервации [100] или режим аномальной консервации гидратов [101].

1.5.1 Самоконсервация

Эффект самоконсервации – это явление, при котором гидраты могут длительное время существовать вне зоны их термодинамической стабильности (ЗСТ) при температурах ниже 0°C . Эффект самоконсервации был впервые обнаружен в 80-х годах прошлого века учеными из канадского национального исследовательского центра [99,102,103] и российскими учеными из ВНИИГАЗа и МГУ им. М.В. Ломоносова [100,104-106].

Первые наблюдения эффекта самоконсервации были зафиксированы в работах [102,103] при проведении калориметрического изучения теплофизических свойств гидратов ксенона и криптона. Было показано, что при изменении температуры от 85 до 270 К образцов гидратов ксенона и криптона при атмосферном давлении (рис. 1.9) образец, содержащий крупные кристаллы гидрата, диссоциирует в два этапа (рис. 1.9, кривая 3). Первый этап начинался при пересечении равновесной кривой лед-гидрат-газ, а второй этап – при достижении температуры плавления льда. Оба этапа сопровождалась повышением давления. Такой двухстадийный механизм авторы объяснили тем, что во время первого этапа поверхность гидрата покрывалась слоем льда, который предотвращал дальнейшую диссоциацию, до момента его плавления. После плавления льда оставшийся газ из внутренней части образцов освобождался.

Однако при нагревании образцов тонкомолотых гидратов наблюдался лишь один скачок давления, совпадающий с температурой диссоциации гидратов (рис. 1.9, кривая 2).

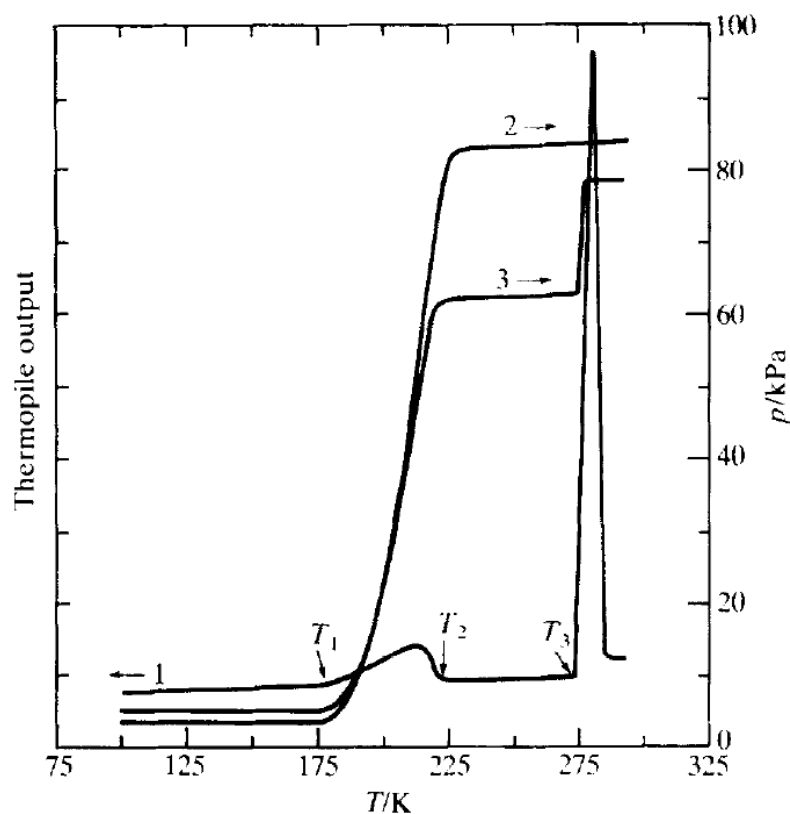


Рис. 1.9 Изменение сигнала термопары и давления в реакторе при нагревании образцов гидратов криптона. T_1 и T_2 – температуры начала и окончания диссоциации гидрата на лед и газ, T_3 температура плавления льда и диссоциации оставшегося гидрата. Кривая 1 – показания дифференциальной термопары; кривые 2 и 3 – изменение давления в реакторе при сканировании температуры для тонкомолотых образцов и относительно крупных кристаллов гидратов криптона соответственно [102]

В результате данных исследований [102,103] отмечается влияние обработки образцов гидратов на характер их диссоциации при нагреве от 80 до 285 К. Было выделено два предельных случая диссоциации образцов газовых гидратов (при нагревании в ячейке калориметра):

- 1) одноступенчатая диссоциация (для измельченных образцов);
- 2) двухступенчатая диссоциация, когда скорость диссоциации после некоторого начального периода времени резко падает (для крупных образцов гидрата).

В работе [99] подобное поведение было описано для природных газовых гидратов, отобранных в Мексиканском заливе и гидратов дейтерированного

метана, полученных в лабораторных условиях. На рис. 1.10 продемонстрировано для исследуемых гидратов замедление роста давления во время нагрева ниже 0°C.

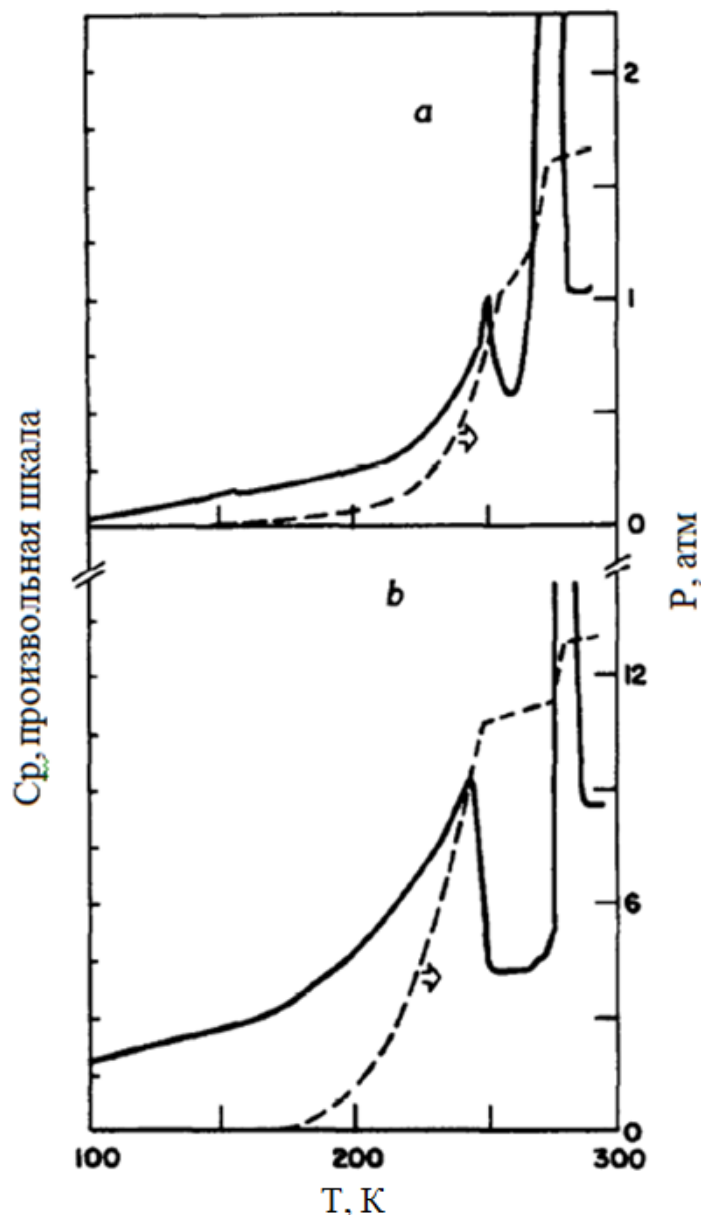


Рис. 1.10 Поглощение тепла (сплошная линия) и изменение давления (штриховая линия) при нагреве со скоростью 9 К/ч природного гидрата (а) и синтезированного гидрата $\text{CH}_4\text{-D}_2\text{O}$ (b) [99]

В 1986-1992 гг. группой российских исследователей из ВНИИГаза и МГУ (Э.Д. Ершовым, В.А. Истоминым, Ю.П. Лебеденко, Е.М. Чувилиным и В.С. Якушевым) [100,104-106] были проведены детальные исследования явления самоконсервации на примере гидрата метана.

В ходе выполненных исследований [100,104-106] обнаружено влияние морфологии гидратов на скорость диссоциации при одинаковых условиях хранения. Нитевидные и игольчатые кристаллы разлагались достаточно быстро (от 2-3 минут до 5-6 суток). Массивный пористый гидрат полностью разлагался в течение двух недель. Монолитные образцы гидратов хранились в течение 5 месяцев, и за это время газосодержание уменьшалось на 30%. Образцы агломерата лед-гидрат практически не разлагались в течение 2 лет.

Полученные в работах [100,104-106] данные о кинетической стабильности термодинамически неравновесного гидрата метана при температуре ниже 0°C авторы объясняют образованием непроницаемой корки льда на поверхности газового гидрата при его диссоциации (рис. 1.11). Достижение этой коркой некоторой критической толщины приводило к прекращению диссоциации гидратов. Авторы назвали это явление – эффект самоконсервации.

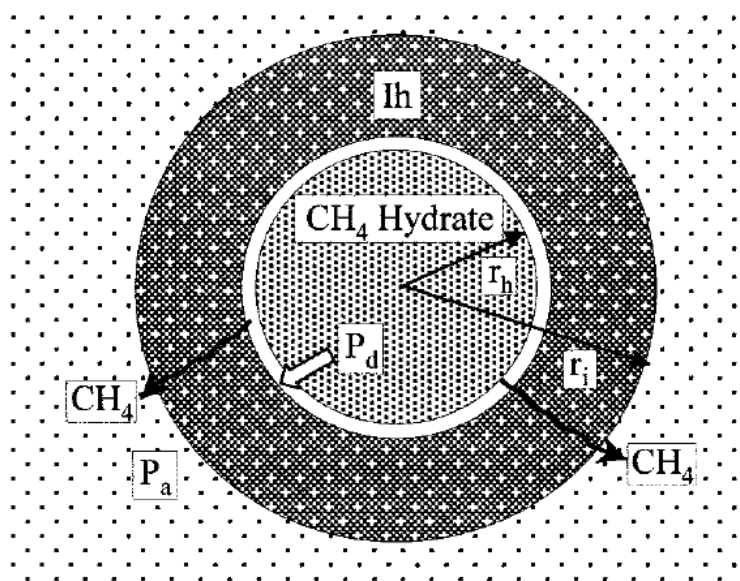


Рис. 1.11 Схема иллюстрирующая предполагаемую модель диссоциации гидрата метана в лед при атмосферном давлении (P_a). r_i – внешний радиус ледяной оболочки (I_h), r_h – внешний радиус гидратной частицы, P_d – давление диссоциации гидратов метана [107]

Используя рентгеновскую дифрактометрию с временным разрешением, в работах [107,108] авторы наблюдали процесс диссоциации гидратов метана при атмосферном давлении. Исследования показали, что диссоциация частиц гидратов

метана размером 20-50 мкм при нагревании от 120 до 198 К происходила в две стадии: (1) стадия быстрой диссоциации, (2) стадия медленной диссоциации. Как и в работах [100,104-106], предполагая, что замедление скорости диссоциации связано с образованием корки льда на поверхности частиц гидрата, авторы рассчитали коэффициент диффузии газа через корку льда. Полученные значения коэффициентов диффузии были значительно выше, чем для обычного льда, поэтому авторы предположили, что корка льда, образующаяся на поверхности гидратных частиц, содержит поры, по которым осуществляется диффузия газа.

В [109] приводятся экспериментальные результаты диссоциации частиц гидратов метана размером 100-250 мкм в интервале температур 268,15-272,65 К, а также предложена кинетическая модель, описывающая наблюдаемый характер диссоциации. В основе модели лежало допущение о диффузионном режиме диссоциации гидратов. В отличие от работ [107,108] здесь рассчитанные в рамках предложенной модели коэффициенты диффузии метана через корку льда на поверхности частиц гидрата метана близки к теоретическим коэффициентам диффузии метана в гексагональном льду [110]. Такое отличие может быть связано с тем, что ледяная оболочка, образующаяся в интервале температур 268-271 К, была менее пористой, чем при диссоциации гидратов при температуре около 198 К.

Stern et al. [101,111,112] обнаружили температурные границы эффекта самоконсервации (аномальной консервации) при изотермической диссоциации гидратов метана при разных температурах и давлении 0,1 МПа (рис. 1.12). Было показано, что в интервале 195-240 К средняя скорость диссоциации гидратов монотонно увеличивается с ростом температуры. В температурной области 242-271 К средняя скорость диссоциации гидратов на несколько порядков ниже, чем в областях 195-240 К и выше 273 К. Кроме того, зависимость скорости диссоциации от температуры в интервале 242-271 К имеет сложный характер с двумя минимума при температуре примерно 250 К и 268 К.

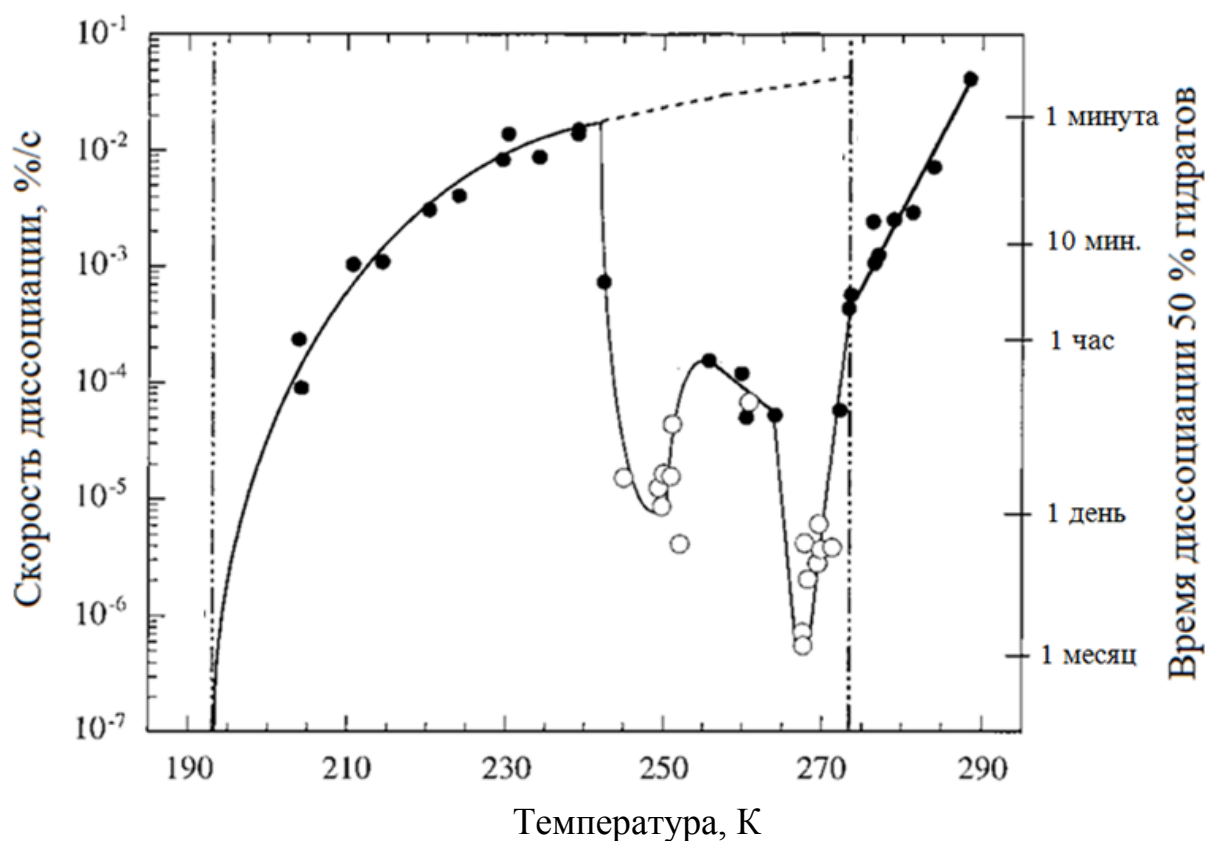


Рис. 1.12 Средняя скорость диссоциации гидрата метана и время диссоциации 50% гидрата при сбросе давления до 0,1 МПа в диапазоне температур 195-290 К [101]. Пунктирные линии: равновесная температура диссоциации гидратов метана при 0,1 МПа (слева), температура плавления льда (справа)

В работах [113-119] представлены данные о влиянии структурных характеристик и морфологии льда на кинетику диссоциации и эффект самоконсервации газовых гидратов метана и диоксида углерода. В результате проведенных исследований можно заключить, что поверхность льда, образующегося в результате диссоциации гидратов, зависит от температурных условий. При температуре ниже примерно 240 К, лед, образующийся на поверхности гидратов, имеет неоднородную структуру, состоящую из большого количества отдельных кристаллов льда размером 3-5 мкм (рис. 1.13) [113-119]. Такое покрытие не обеспечивает самоконсервации, в то время как при более высоких температурах лед имеет более однородную целостную структуру [113]. Это может объяснить аномальное сохранение гидратов метана выше 240 К [101],

тем, что образуется более плотный лед, через который газ диффундирует намного медленнее. Тем не менее, причины сложных колебаний скорости диссоциации при температурах от 240 К и до точки плавления льда остаются неясными.

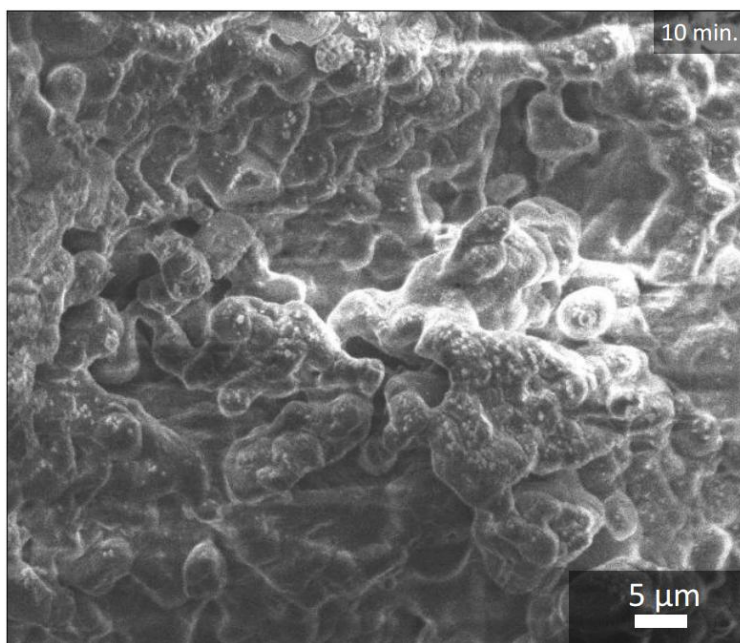


Рис. 1.13. Изображение поверхности гидрата метана на начальной стадии его диссоциации при 240 К и 0,1 МПа, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии [119]

Влияние дисперсности газовых гидратов на эффект их самоконсервации изучалось для гидратов метана [120], гидратов природного газа [121] и гидратов диоксида углерода [116,122]. Было обнаружено [120], что при нагревании со скоростью 1 К/мин от 135 К при атмосферном давлении частицы гидратов размером менее 250 мкм полностью разлагались, не достигнув температуры 210 К. Однако гидратные частицы размером 1,0-1,4 мм сохраняли примерно 20% от исходного количества гидрата в образце даже при достижении температуры 263 К.

В работе [116] было проведено сравнение кинетики диссоциации дисперсных гидратов диоксида углерода с размером частиц 250 мкм и 350 мкм и монолитного образца. Было показано, что при температуре 220 К и давлении 0,6 кПа, с увеличением размера частиц диссоциация занимает больше времени, но в конце концов, почти весь образец гидрата превращается в лед (рис. 1.14а). При

температуре 260 К размер частиц оказывал большее влияние на кинетику диссоциации гидратов. Так диссоциация монолитного образца происходила в два раза медленнее, чем дисперсного гидрата при всех прочих равных условиях (рис. 1.14б). Повышение стабильности газовых гидратов с увеличением размеров частиц также было показано в работе [122] на образцах дисперсных гидратов диоксида углерода с размерами частиц: менее 2,8 мкм, 2,8-4,0 мкм, 5,6-8,0 мкм и более 8 мкм.

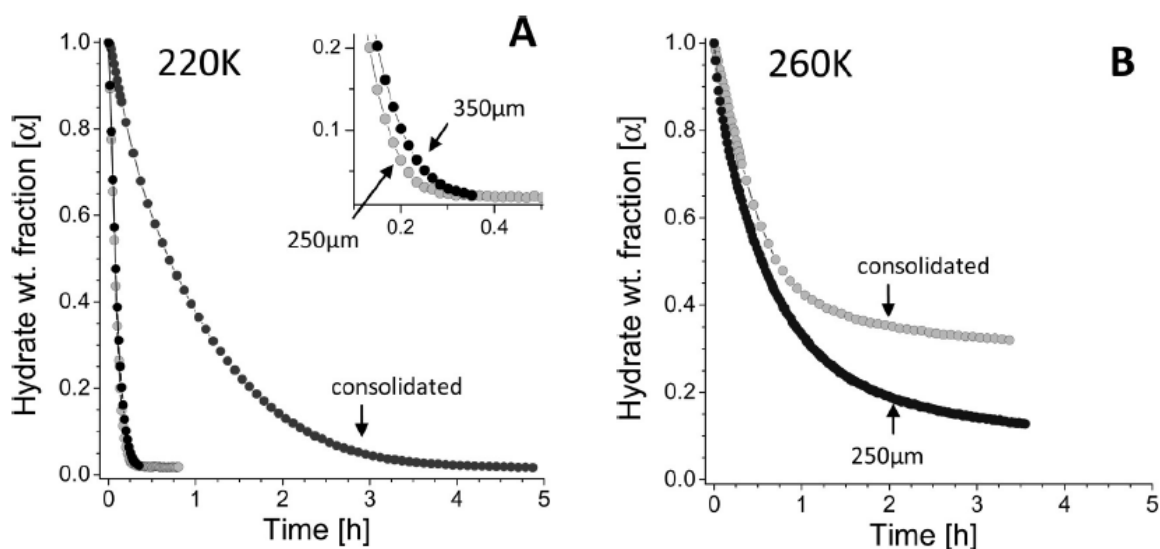


Рис. 1.14 Зависимость кинетики диссоциации гидратов диоксида углерода от размера частиц при постоянном давлении 0,6 кПа и температурах: (а) 220 К; (б) 260 К [116]

В [121] утверждается, что необходимые размеры гидратных частиц для реализации длительного хранения газа в гидратном состоянии составляют более 0,5 мм. В течение двух недель образцы гидратов природного газа размером более 0,5 мм хранились при атмосферном давлении в неравновесных условиях. В течение этого срока гидратные образцы наибольшего размера (30 мм) теряли менее чем 1 мас. % от начального количества гидрата. При уменьшении размера образцов гидрата (до 0,5 мм) этот параметр повышался до 17 мас. %.

На основании представленных в работах [116,120-122] данных можно сделать вывод, что для высокодисперсных частиц газовых гидратов (по крайней мере, менее 250 мкм) эффект самоконсервации отсутствует. Однако при исследовании диссоциации гидратов метана, полученных в водонефтяных

эмульсиях [123,124] было показано, что эффект самоконсервации наблюдается для частиц гидрата размером менее 42 мкм. Авторы предположили, что нефтяная матрица обладает стабилизирующим эффектом, создавая агломераты из отдельных частиц гидрата связанных нефтяной матрицей. Таким образом, частицы находящиеся на поверхности суспензии диссоциируют, образуя непроницаемый слой, благодаря которому мелкие частицы гидрата, находящиеся в объеме суспензии вообще не подвергаются диссоциации. Это позволяет гидратным частицам размером порядка 50 мкм находиться в консервированном состоянии. Подобный эффект вероятно может проявляться в природных условиях для газовых гидратов, находящихся в поровом пространстве грунта. Однако остается вопрос о возможности самоконсервации ультрадисперсных газовых гидратов в отсутствии нефтяной матрицы.

Дисперсность гидратов полученных в “сухой воде” может изменяться в широких пределах от макропористого тела до ультрадисперсного порошка [83,96]. Однако диссоциация газовых гидратов, полученных в “сухой воде” до настоящего времени практически не изучалась. Имеется всего одна работа [88], в которой поведение гидратов метана, полученных в “сухой воде”, исследовано в режиме их нагрева от 77 до 293 К при постоянном давлении 0,1 МПа. Авторы условно разделили весь процесс диссоциации на 4 этапа (рис. 1.15).

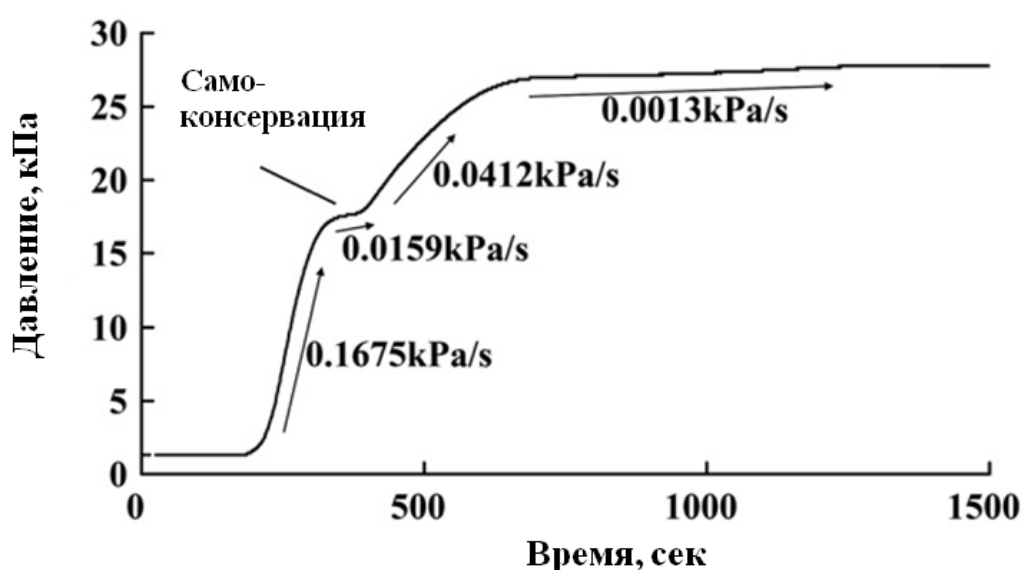


Рис. 1.15 Процесс диссоциации образца гидрата метана, полученного в “сухой воде” [88]

На первом этапе диссоциация протекает очень быстро и примерно за 2 мин из образца выделяется почти 55% от общего объема газа. Скорость диссоциации на втором этапе значительно ниже (примерно в 15 раз), чем на первом этапе, что авторы интерпретируют как проявление эффекта самоконсервации. Третий этап связан с плавлением ледяной корки, в результате чего скорость снова возрастает. На последней стадии повышение давления соответствует поведению давления газа при его нагревании.

Представленные авторами [88] данные свидетельствуют скорее об отсутствии самоконсервации гидратов метана, полученных в “сухой воде” при их монотонном нагревании в диапазоне температур от 77 до 293 К. Такой вывод согласуется с данными работы [101], согласно которым самоконсервация гидратов метана наблюдается лишь при изотермическом снижении давления до 0,1 МПа в пределах температурного диапазона от 242 до 271 К.

В работе [78] авторы при проведении циклов образования–диссоциации гидратов метана, методом измерений давления и температуры наблюдали диссоциацию при изохорном нагревании гидратов со скоростью 2 К/ч, в процессе которого зафиксировали отклонение давления в реакторе от давления фазового равновесия лед–гидрат–газ. Авторы предположили, что это могло быть связано с эффектом самоконсервации, который позволял находиться гидрату метана при давлениях ниже линии фазового равновесия лед–гидрат–газ. Однако, наблюдаемое ими отклонение наблюдалось в интервале температур от 272 К и вплоть до 292 К. Это указывает на то, что наблюдаемое отклонение не было связано с эффектом самоконсервации (который возможен только в области температур ниже 273 К), и может быть объяснено высокой скоростью нагрева образца, в результате чего диссоциация гидратов происходила медленнее, чем повышение температуры образца гидрата.

Таким образом, до проведения представленных исследований диссоциация газовых гидратов, полученных в “сухой воде”, при температурах ниже 273 К является практически не изученной. Отсутствуют достоверные данные возможности самоконсервации газовых гидратов, полученных в “сухой воде”.

1.5.2 Метастабильные газовые гидраты в отсутствии льда при температуре ниже 0°C

Как было сказано ранее, эффект самоконсервации связан с образованием при диссоциации газовых гидратов на их поверхности корки льда, препятствующей выделению газа из гидратов. Механизм образования этого ледяного покрытия остается малопонятным.

Истомин и др. [125,126] предложили модель, в которой начальная стадия процесса диссоциации газовых гидратов может протекать через образование промежуточных метастабильных фаз: переохлажденной воды, кубического, а также аморфного льда. Схема подобного механизма диссоциации для температур выше 240 К представлена на рис. 1.16. После резкого снижения давления происходит диссоциация гидрата на переохлажденную воду и газ (рис. 1.16а) с последующей ее кристаллизацией (рис. 1.16б). После достижения критической толщины оболочки льда на поверхности гидрата, дальнейшее разложение частицы гидрата практически прекращается (рис. 1.16в). Предполагается, что выделение переохлажденной воды на начальном этапе диссоциации влияет на морфологию ледяного покрытия гидрата, делая его более однородным.

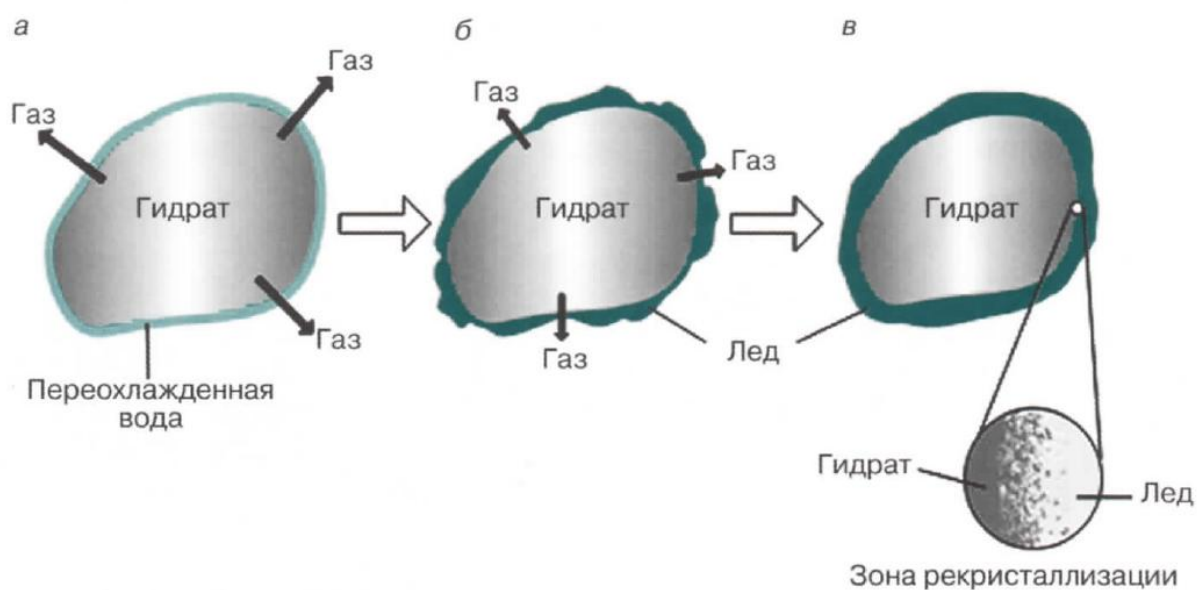


Рис. 1.16 Схема самоконсервации частицы газогидрата после резкого снижения давления ($p < p_{равн}$) (при $238\text{ К} < T < 273\text{ К}$) [125]

Данная модель объясняет температурные границы существования эффекта самоконсервации, поскольку температурная область возможного образования переохлажденной воды при диссоциации гидратов метана при 0,1 МПа находится в пределах 240-273 К, что совпадает с температурным интервалом существования эффекта самоконсервации гидратов метана 242-271 К [101].

В рамках обоснования возможности диссоциации газовых гидратов по механизму предложенному Истоминым и др. [125] был проведен ряд исследований [127-138], посвященных экспериментальному наблюдению диссоциации газовых гидратов в области отрицательных температур с образованием на начальном этапе переохлажденной воды.

Группа ученых из ИКЗ СО РАН методом визуальных наблюдений в сочетании с P-T измерениями исследовали поведение гидратов пропана [127,128], метана [129,130] и диоксида углерода [132], образованных из капель воды размером 0,25-2,5 мм, при их диссоциации в интервале температур 240-273 К. Ими было впервые достоверно зафиксировано образование метастабильной (переохлажденной) воды при диссоциации гидратов пропана при атмосферном давлении и температуре ниже 273 К [127,128]. Время существования жидкой фазы в метастабильном состоянии до момента кристаллизации изменялось от десятков часов при $T = 270$ К до нескольких секунд при $T = 257$ К. На рисунке 1.17 показано образование жидкой фазы при диссоциации гидратов пропана (б) и последующая ее кристаллизация (в) при 267,9 К.

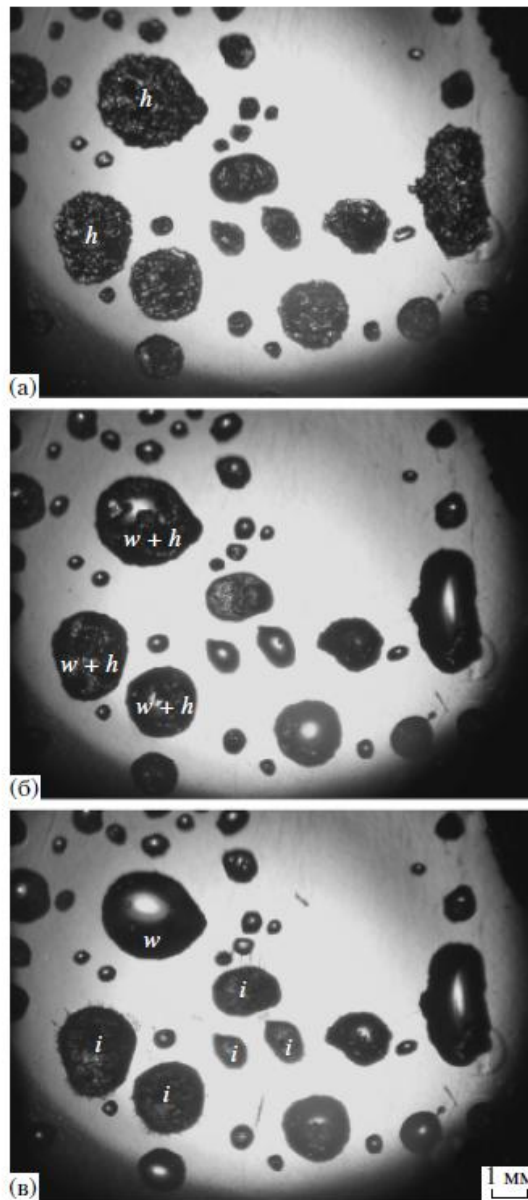


Рис. 1.17 Диссоциация гидратов пропана, образованных в каплях воды: а – 0 мин, б – 62 мин, в – 89 мин; $T = 267,9$, $P = 0,54$ атм; h – гидрат, w – вода; l – лед

[128]

Также в работах [127-132] были измерены давления диссоциации гидратов метана, пропана и диоксида углерода на переохлажденную воду и газ. На рисунке 1.18 для примера представлены значения давления диссоциации гидрата метана P_d . При температурах выше температуры в квадрупольной точке (T_Q) значения P_d совпадают с равновесным давлением диссоциации объемных гидратов (рис. 1.18, кривая 1). При температурах ниже T_Q и вплоть до температуры 253 К значения P_d хорошо ложатся на расчетное продолжение

равновесной кривой вода–гидрат–газ в область существования переохлажденной воды (рис. 1.18, кривая 2). Аналогичные результаты получены для гидратов пропана и диоксида углерода, с той лишь разницей, что для гидратов пропана значения P_d измерены до температуры 263 К, а для гидратов диоксида углерода – до 249 К.

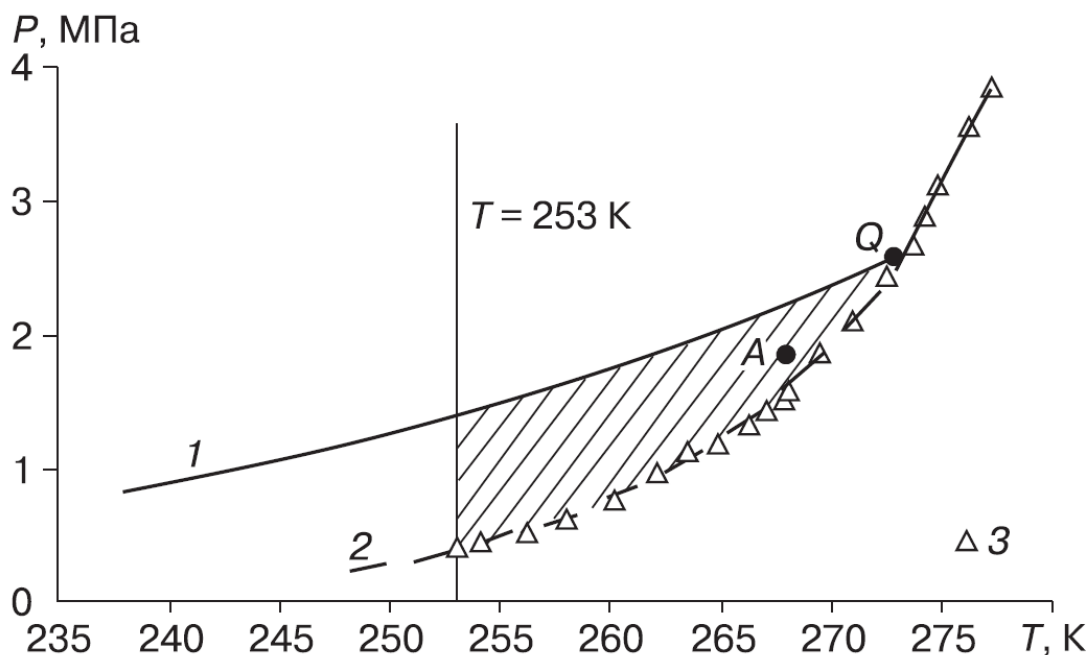


Рис. 1.18 Фрагмент диаграммы состояния системы вода-метан (с избытком газа). 1 – кривая равновесия лед (вода при $T > 273$ К)–гидрат–газ [4]; 2 – метастабильное продолжение равновесной кривой вода–гидрат–газ для $T < 273$ К, расчет [125]; 3 – экспериментальные данные для давления диссоциации гидратов метана P_d [135]; $T = 253$ К – предельная температура, при которой наблюдалось образование переохлажденной воды при диссоциации гидратов метана; Q – квадрупольная точка равновесия лед–вода–гидрат–газ; A – термобарические условия эксперимента с метастабильными гидратами метана

Обработав полученные результаты по методу наименьших квадратов, авторы [135] получили уравнения зависимости давления диссоциации гидратов от температуры (с коэффициентом регрессии 0,998):

$$\ln \frac{P_d}{P_0} = A - \frac{B}{T}$$

где $P_0 = 1$ МПа; T – температура, К; A , B – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Значения коэффициентов А и В [135]

Газ-гидратообразователь	A	B, К	Интервал температур, К
Метан	24,763	6509,1	253-273
Пропан	54,607	15402,0	263-273
Диоксид углерода	28,61	7774,7	249-273

В последующих работах [131,136] авторы использовали метод протонной ядерной магнитно-резонансной (ЯМР) спектроскопии для количественного анализа фазовых превращений воды при диссоциации гидратов фреона при отрицательных температурах. Гидраты фреона получали из капель воды со средним радиусом около 5 мкм, диспергированной в полиэтилсилоксановой жидкости (ПЭС-5). Во время разложения полученных гидратов при температуре 270 К и давлении фреона 10 кПа было зафиксировано увеличение количества жидкой воды в исследуемой газогидратной системе (рис. 1.19), связанное с диссоциацией гидрата фреона на метастабильную (переохлажденную) воду и газ. Такое поведение наблюдалось только при отсутствии льда в исследуемой газогидратной системе. Однако для образцов газовых гидратов фреона содержащих лед, при температуре 270 К и снижении давления фреона до 10 кПа сигнал ЯМР от переохлажденной воды не наблюдался. Было высказано предположение, что наличие остаточного льда в образцах гидратов должно активировать кристаллизацию переохлажденной воды, образующейся на начальной стадии диссоциации гидратов. По мнению авторов это не позволяет переохлажденной воде накопиться в количестве, достаточном для ее обнаружения методом ЯМР.

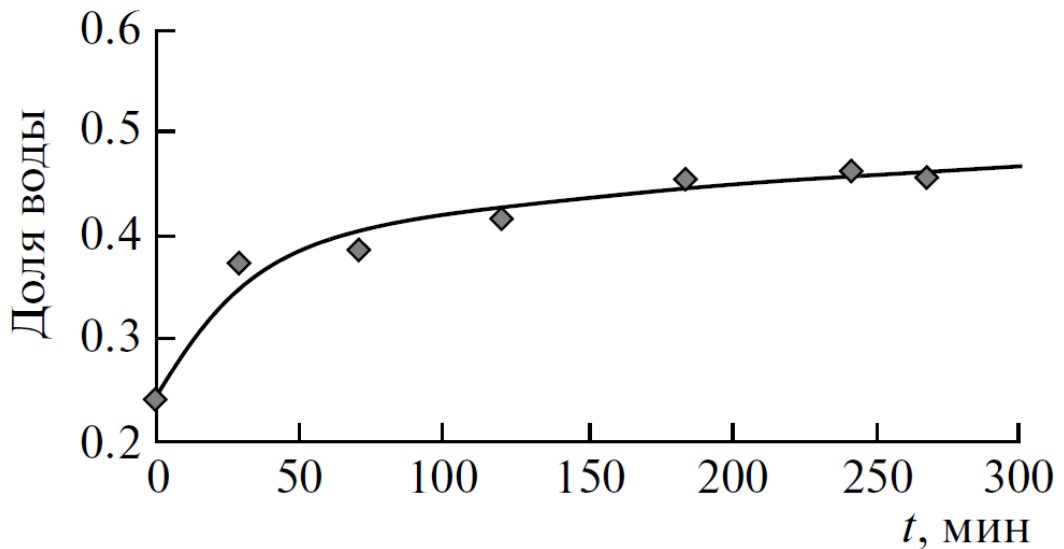


Рис. 1.19 Изменение доли переохлажденной воды при диссоциации гидрата в дисперсной системе вода/гидрат/ПЭС-5. Температура 270 К, давление фреона 10 кПа [131]

Помимо возможности диссоциации газовых гидратов при отрицательных температурах на переохлажденную воду и газ, авторы в работах [130,132,135] экспериментально наблюдали ранее не описанные метастабильные состояния газовых гидратов в термобарической области (заштрихованная область на рисунке 1.18), ограниченной на фазовой диаграмме линиями равновесия лед–гидрат–газ (рис. 1.18, кривая 1) и метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ (рис. 1.18, кривая 2) при температуре ниже 273 К для гидратов метана, пропана, и CO_2 . Было установлено, что гидраты могут длительно (до двух недель) существовать в метастабильном состоянии без визуально наблюдаемых признаков диссоциации. Устойчивость таких гидратов не была связана с известным эффектом самоконсервации гидратов, а обусловлена затруднениями твердофазного перехода газового гидрата в лед.

Ohno et al. [133], при изучении диссоциации мелких частиц гидрата этана, подтвердили существование такого метастабильного состояния. На рисунке 1.20 представлена серия фотографий иллюстрирующих диссоциацию гидратов этана при понижении давления сначала ниже линии равновесия лед–гидрат–газ (рис. 1.20б, е) и затем ниже линии равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ

(рис. 1.20в, г, ж, з). Как видно из рисунка 1.20, при пересечении линии равновесия лед–гидрат–газ отсутствуют какие-либо изменения, которые указывали бы на диссоциацию гидратов. Однако при пересечении линии равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ происходил фазовый переход с выделением жидкой фазы. Проведенные в данной работе структурные измерения с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что жидкой фазой, выделившейся при диссоциации, была переохлажденная вода [133]. Авторы отмечают, что причиной наблюдаемого явления может быть высокий энергетический барьер, препятствующий непосредственному образованию гексагонального льда из гидратов.

Данное явление может быть также использовано для улучшения технологических параметров (таких как давление и температура) транспортировки и хранения природных газов. Однако устойчивость таких метастабильных гидратов, полученных в “сухой воде”, механизм и кинетика их диссоциации оставались до проведения наших исследований неизученными.

Изучение метастабильных состояний гидратов, не связанных с эффектом самоконсервации, затруднено в связи со сложностью получения в лабораторных условиях гидратов, не содержащих остаточной (непрореагировавшей) воды и ее низкой устойчивостью в переохлажденном состоянии.

Известно, что устойчивость переохлажденной воды в микро-каплях значительно выше, чем в макро объеме [139,140]. Сравнительно недавно было показано, что вода в микро-капельной системе, стабилизированной твердыми наночастицами, (“сухой воде”) может длительное время сохранять метастабильное переохлажденное состояние [141]. Поэтому “сухая вода” может быть с успехом использована в качестве модельной системы для анализа кинетики фазовых превращений воды при температуре ниже 273 К.

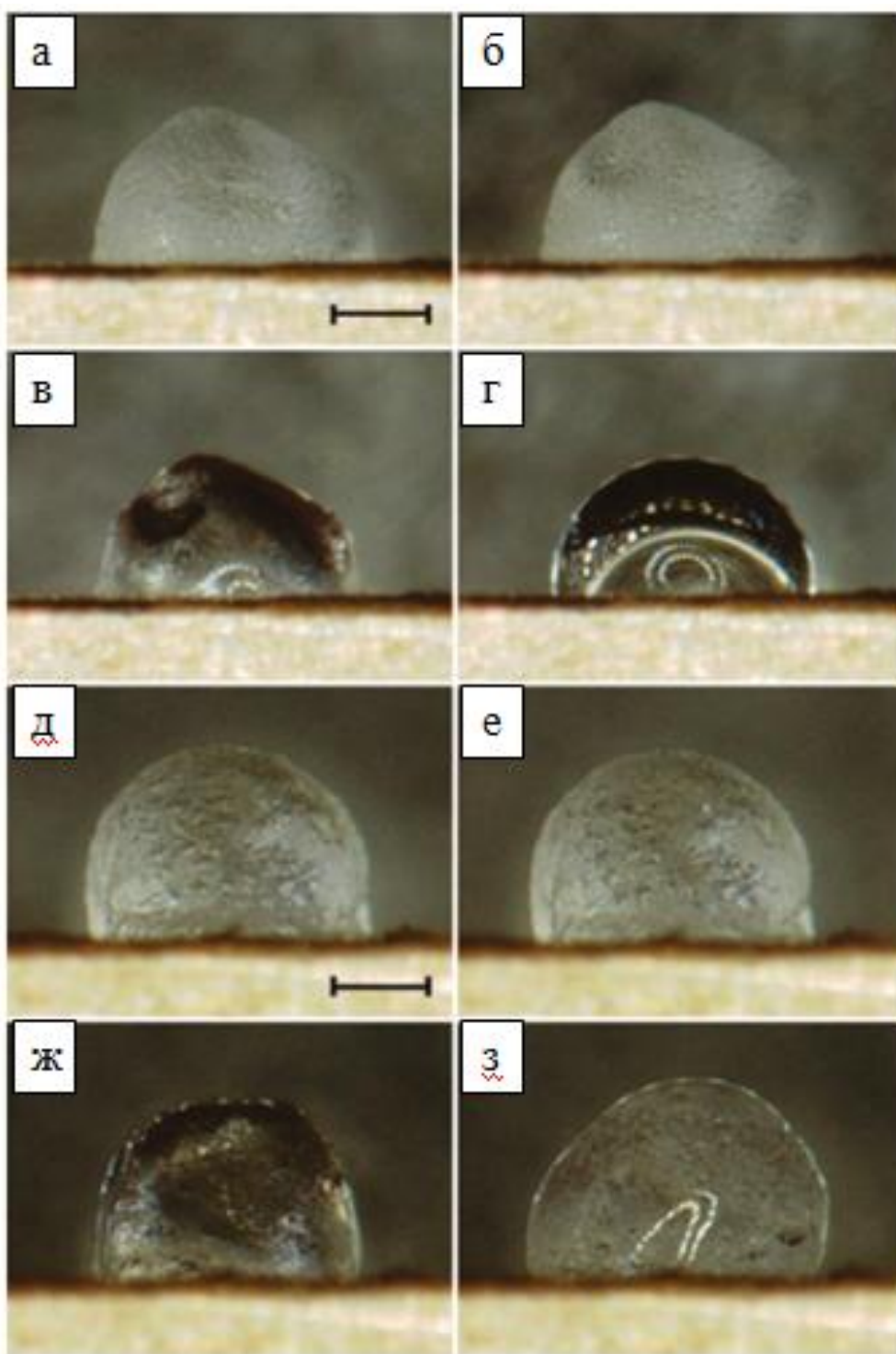


Рис. 1.20 Визуальное наблюдение диссоциации гидратов этана при медленном понижении давления при температурах 270 К (а-г) и 268 К (д-з). (а) 0,6 МПа, (б) 0,33 МПа, (в) 0,32 МПа, (г) 0,3 МПа, (д) 0,5 МПа, (е) 0,26 МПа, (ж) 0,25 МПа, и (з) 0,25 МПа. Давления диссоциации гидратов этана на лед и газ при температурах 270 и 268 К составляют 0,41 и 0,38 МПа соответственно. Масштаб – 500 мкм [133]

Выводы

Анализ литературных данных показал, что газовые гидраты являются привлекательными для применения в технологиях транспортирования, хранения и утилизации природных газов в форме гидратов. “Сухая вода” рассматривается в качестве перспективной системы для получения в ней газовых гидратов с целью их использования в данных технологиях.

Условия приготовления “сухой воды” могут существенно влиять на дисперсность ее водной фазы и, следовательно, на скорость образования в ней газовых гидратов. Однако влияние содержания и свойств диоксида кремния на скорость образования гидратов в “сухой воде” изучено недостаточно. Характер влияния размера капель водной фазы “сухой воды” на скорость перехода воды в гидрат метана никогда прежде не исследовался.

Образование газовых гидратов в замороженной “сухой воде” до проведения настоящих исследований не изучалось. Также не изучено возможное влияние содержания диоксида кремния, используемого при получении “сухой воды”, на скорость перехода дисперсного льда в гидрат. Изучение образования гидратов метана в стабилизированном гидрофобными наночастицами дисперсном льду также ранее не проводилось.

Разрабатываемые в настоящее время технологии хранения и транспортировки природного газа в форме гидратов предполагают использование явления аномально низкой скорости диссоциации гидратов при температурах ниже температуры плавления льда (эффект самоконсервации). Однако до начала настоящих исследований отсутствовали достоверные данные возможности самоконсервации газовых гидратов, полученных в “сухой воде”.

Недавно было показано, что газовые гидраты могут длительное время существовать в метастабильном состоянии, не связанном с эффектом самоконсервации, а обусловленном затруднениями твердофазного перехода газового гидрата в лед. Вопросы устойчивости таких метастабильных состояний газовых гидратов до сих пор не исследовались. Остается плохо изученным и малопонятным влияние фазового состояния остаточной воды на механизм

диссоциации газовых гидратов и на их метастабильные состояния при отрицательных температурах.

“Сухая вода” является перспективной системой для получения газовых гидратов с целью изучения их метастабильных состояний при отрицательных температурах. Однако на данный момент процессы диссоциации газовых гидратов, полученных в “сухой воде”, при температуре ниже 273 К практически не изучались. Не известно влияние фазового состояния остаточной воды на кинетику диссоциации при отрицательных температурах газовых гидратов, полученных в “сухой воде”. Также нет достоверных данных о возможности самоконсервации газовых гидратов, полученных в “сухой воде”.

Необходимость решения этих вопросов определила цель и задачи настоящего исследования.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные положения

Для изучения кинетики образования и диссоциации газовых гидратов обычно используют классический метод PVT измерений, позволяющий на основании изменения термодинамических параметров судить о динамике фазовых превращениях воды в исследуемых системах (образование, диссоциация газовых гидратов). Этот метод позволяет рассчитывать количество молей газа связывающихся водой в процессе гидратообразования, используя уравнение состояния газа.

Наряду с методом PVT измерений мы использовали термический анализ (ТА) для определения температур кристаллизации, плавления льда и образования, диссоциации гидратов в исследуемых системах. При изменении температуры в исследуемом образце могут происходить фазовые превращения, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла (фазовый переход первого рода), благодаря чему температура исследуемого образца и инертной среды начинают различаться.

“Сухая вода” является полидисперсной системой. Анализ распределения размеров микро-капель воды в образцах “сухой воды” визуальными методами является трудоемкой задачей. Поэтому визуальные наблюдения с применением оптического микроскопа Motic DM 111 Digital Microscopy мы использовали только для качественного анализа дисперсности исследуемых образцов, а для количественного определения средних размеров микро-капель воды применялся ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ядрах водорода [83].

2.2 Материалы

Для приготовления “сухой воды” использовали дистиллированную воду и гидрофобный диоксид кремния (далее стабилизатор).

В качестве стабилизатора применяли диоксид кремния, выпускаемый фирмой Evonik Industries AG под торговым названием Aerosil® R202 (далее R202)

либо Aerosil® R812S (далее R812S), или фирмой Wacker Chemical под торговым названием HDK® H17 (далее H17). Внешний вид стабилизатора – белый порошок (рис. 2.1) с насыпной плотностью 50 г/л.



Рис. 2.1 Внешний вид стабилизатора R202

Данный выбор стабилизаторов обусловлен тем, что значения удельной поверхности (определенной по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера), основанному на математическом описании физической многослойной адсорбции газов на поверхности твердого тела [142]) для указанных диоксидов отличаются почти в два раза, при этом содержание углерода (параметр, зависящий от содержания гидрофобизатора в стабилизаторе) и насыпная плотность отличаются несущественно (табл. 2.1). Данные стабилизаторы также использовались для приготовления “сухой воды” в работах [80,83-85,87,96].

Таблица 2.1 – Основные параметры порошков диоксида кремния [143-145]

Параметр	Диоксид кремния		
	R202	R812S	H17
Содержание углерода, %	3,5-5,0	3,0-4,0	3,5-4,5
Насыпная плотность, г/л	60	60	50
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	80-120	195-245	130-170

Особенность пирогенного диоксида кремния в том, что его отдельные частицы образуют сетку из агломерированных агрегатов частиц со средним размером порядка 100 нм. На рисунке 2.2 можно наблюдать рыхлую газопроницаемую структуру, образующуюся при взаимодействии частиц стабилизатора друг с другом.

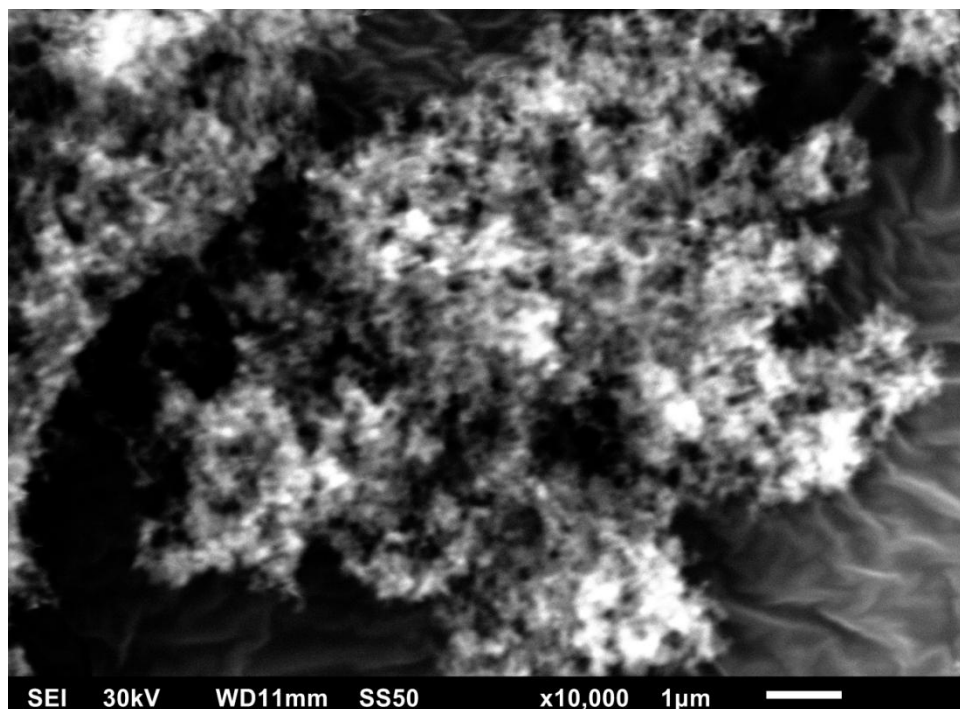


Рис. 2.2 Снимок стабилизатора R202, сделанный на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV

Для получения газовых гидратов использовался природный газ, отобранный из газопровода Уренгой-Сургут-Челябинск (мол. %: CH_4 – 98,6, C_2H_6 – 0,46, C_3H_8 – 0,24, C_4H_{10} – 0,06, C_5H_{12} – 0,02, CO_2 – 0,15, N_2 – 1,01), чистый метан (99,9 мол. %) и технический пропан (мол. %: C_2H_6 – 1,2; C_3H_8 – 95,0; C_4H_{10} – 3,8). Выбор метана в качестве газа-гидратообразователя связан с тем, что метан является основным компонентом природного газа (до 98-99 мол. %). Это делает данные, полученные на гидратах метана, наиболее применимыми при моделировании поведения гидратов природного газа, а также в технологиях транспортировки и хранения природного газа в форме газовых гидратов.

Использование пропана в качестве газа-гидратообразователя позволяло получать гидраты в стеклянной пробирке при небольших давлениях (около

400 кПа) и проводить визуальный анализ исследуемых образцов во время экспериментов. Кроме того, гидраты пропана имеют такую же кристаллическую структуру (КС-II), как и гидраты природного газа [4]. Поскольку тип кристаллической структуры гидрата может влиять на кинетику гидратообразования, гидраты пропана являются хорошей системой для моделирования кинетики образования гидратов природного газа в условиях значительно более низких давлений.

Сказанное выше объясняет наш интерес и выбор в качестве объектов исследования гидратов метана, пропана и природного газа.

2.3 Экспериментальная установка

Все эксперименты по образованию и диссоциации газовых гидратов метана и пропана проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 2.3.

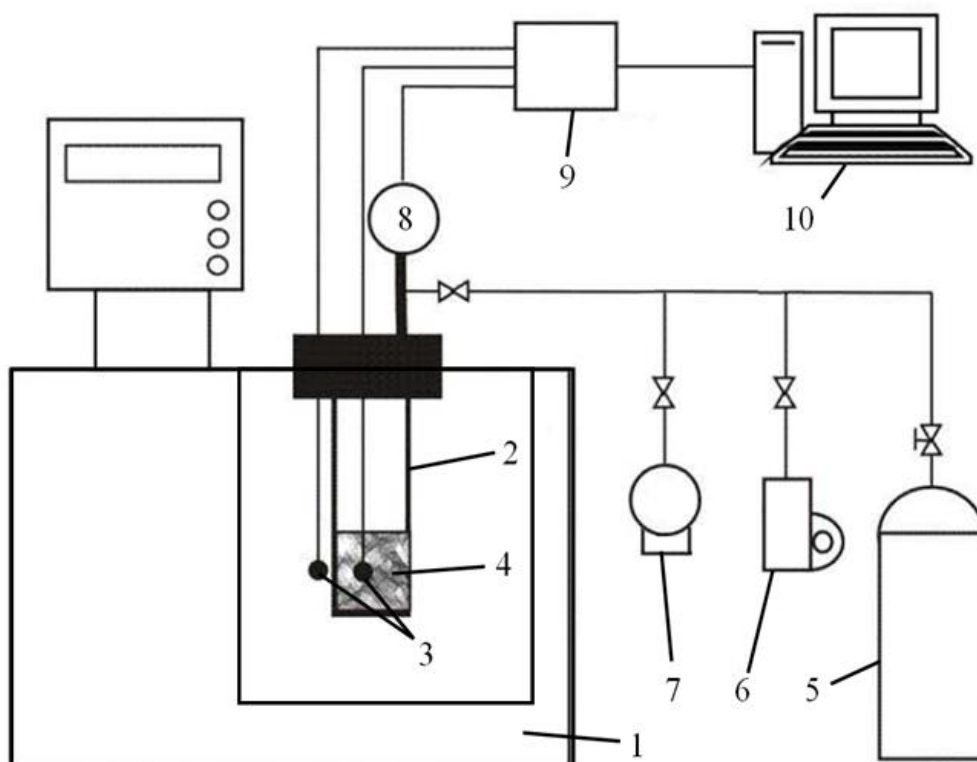


Рис. 2.3 Схема экспериментальной установки: 1 – программируемый криостат, 2 –реактор, 3 – термодатчики, 4 – образец, 5 – баллон с газом, 6 – вакуумный насос, 7 – газовый счетчик, 8 – цифровой манометр, 9 – система регистрации и обработки данных, 10 – компьютер

Установка включает в себя программируемый низкотемпературный криостат “КРИО-ВТ-11” (рис. 2.4) для установления и поддержания необходимой температуры в реакторе во время эксперимента. Диапазон регулирования температуры в криостате: от -30°C до 100°C . Нестабильность поддержания установленной температуры в течение 1 ч, а также неоднородность температурного поля в рабочем объеме криостата находится в пределах $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. В рабочую ванну криостата заливается антифриз AGA Z65 с диапазоном рабочей температуры от -65°C до 132°C .



Рис. 2.4 Внешний вид низкотемпературного криостата “КРИО-ВТ-11”

Для получения гидратов метана использовался стальной реактор высокого давления объемом 60 см^3 со съемным верхним фланцем (рис. 2.5а). Гидраты пропана получали в латунном реакторе, оборудованном стеклянной пробиркой, объемом 9 см^3 (рис. 2.5б), позволяющем работать с давлениями порядка 500 кПа. Оба реактора оборудованы цифровыми манометрами ДМ5002, с диапазоном показаний избыточного давления: от $-0,1$ до $0,9\text{ МПа}$ для пропана с точностью измерения $\pm 1,5\text{ кПа}$, и от 0 до $16,0\text{ МПа}$ для метана с точностью измерения $\pm 15\text{ кПа}$. Манометр имеет стандартный интерфейс RS-232 для подключения к компьютеру в системе автоматического сбора и хранения данных.

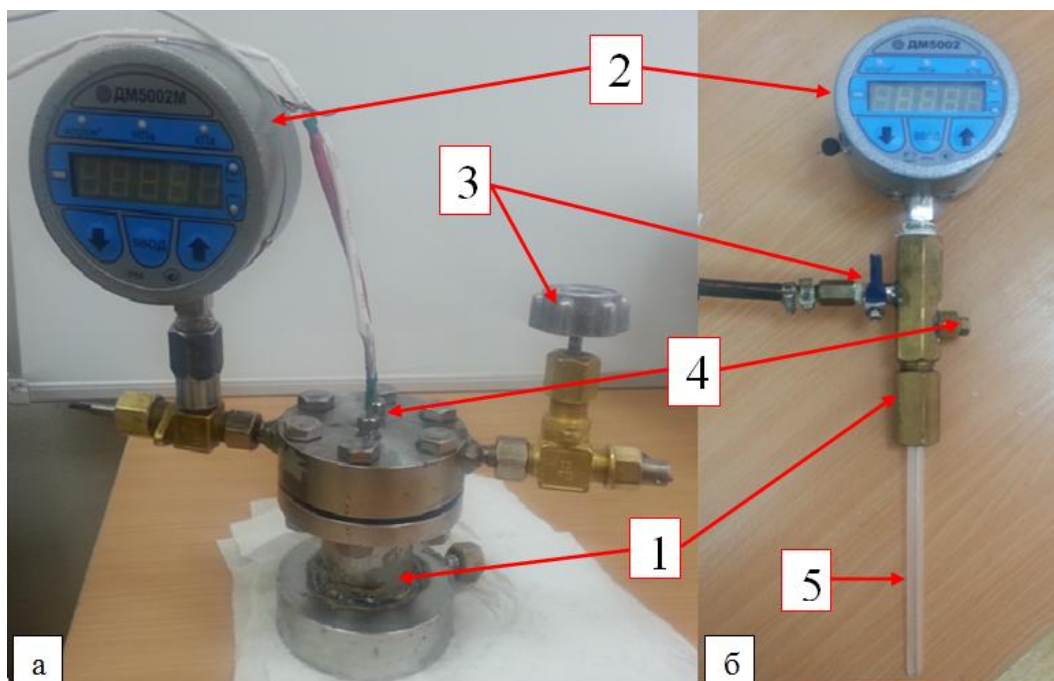


Рис. 2.5 Реакторы для исследования процессов образования и диссоциации гидратов метана (а) и пропана (б). 1 – корпус реактора, 2 – манометр, 3 – вентиль, 4 – отверстия для термодатчиков, 5 – стеклянная пробирка

Температура измерялась внутри реактора в центре образца, а также в криостате вблизи внешней поверхности реактора термодатчиками, изготовленными из стальных трубок с внешним диаметром 2 мм. Внутри трубки на расстоянии 3 мм от конца активной части термодатчика впаян кремниевый импульсный полупроводниковый диод КД512А с рабочим диапазоном от -45°C до 100°C . Он позволяет измерять температуру с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Калибровка термодатчиков производилась получением зависимости падения напряжения на диоде от величины температуры при постоянном значении прямого тока через диод. Полученные при градуировке данные обрабатывались методом наименьших квадратов.

Для сбора, обработки и хранения значений температуры и давления использовались аппаратные и программные средства собственной разработки. Блок регистрации сигналов (рис. 2.6) позволяет фиксировать экспериментальные значения давления, температуры и времени с интервалом в 1 секунду между отдельными измерениями, таким образом, за 15 часов эксперимента записывается более 100000 значений давления и температуры. Из блока регистрации сигналов

данные по USB-шине передаются на компьютер и сохраняются в режиме реального времени в виде графика и цифрового массива.

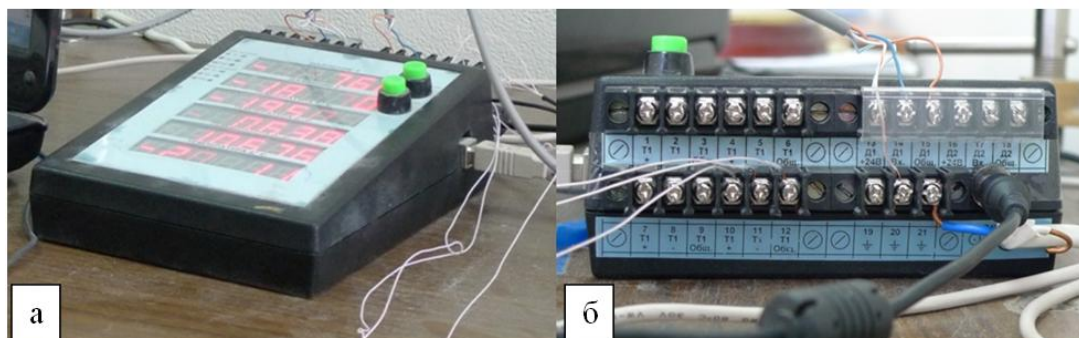


Рис. 2.6 Общий вид (а) и задняя панель (б) блока регистрации сигналов

Для откачки газа из реактора использовали вакуумный насос Value VE225n производительностью 70 л/мин. Газовый счетчик Ritter TG0,5/5 использовался в экспериментах по изучению диссоциации гидратов метана в изобарном режиме (при атмосферном давлении).

Для визуального наблюдения за гидратами метана использовался реактор высокого давления (рис. 2.7), на боковой поверхности которого находились четыре кварцевых смотровых окна.

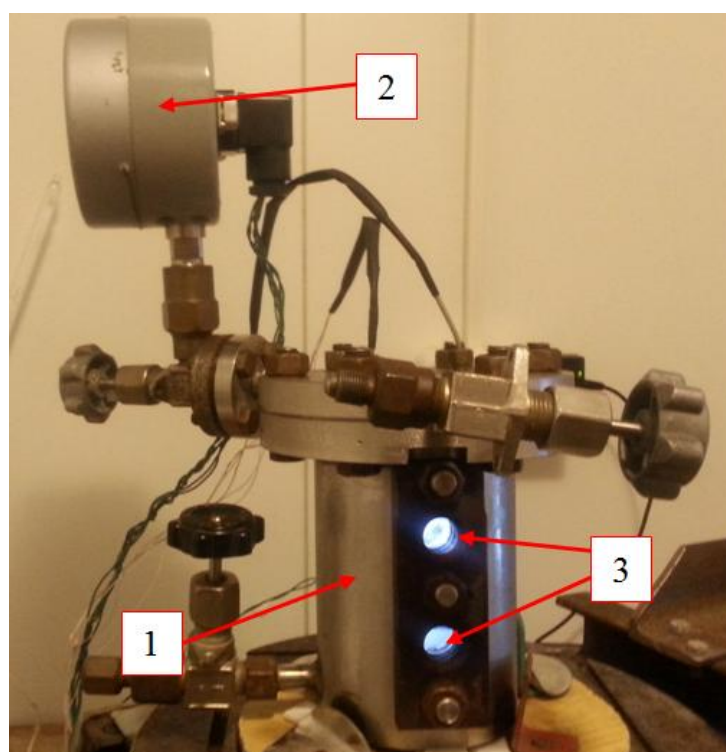


Рис. 2.7 Реактор высокого давления для получения гидратов метана и их визуального изучения. 1 – корпус реактора, 2 – манометр, 3 – смотровые окна

Для обеспечения необходимой температуры при образовании и диссоциации гидратов, реактор размещался в термостатируемой камере Teledoor (рис. 2.8) объемом 8 м³, обеспечивающей стабильность поддержания задаваемой температуры воздуха в диапазоне от -30°C до 20°C с точностью $\pm 1,5^\circ\text{C}$.



Рис. 2.8 Внешний вид термостатируемой камеры Teledoor

2.4 Методики

2.4.1 Получение образцов “сухой воды”

Для приготовления “сухой воды” в емкость блендера Braun MX2050 (рис. 2.9) объемом 1,75 л помещались дистиллированная вода, стабилизатор и смешивались при скорости вращения вала двигателя 18750 об/мин в течение 60 секунд. Аналогичная методика получения “сухой воды” использовалась ранее в работах [5,78,83,87].



Рис. 2.9 Общий вид блендера Braun VX2050

Внутренняя поверхность сосуда, предназначенного для смешивания воды и стабилизатора, оклеивалась гидрофобной пленкой для предотвращения прилипания капель воды к стенкам сосуда. Угол смачивания пленки водой определялся методом стоячей капли и составил 98° .

Полученная “сухая вода” представляла собой сыпучий порошок (рис. 2.10) с насыпной плотностью $0,5-0,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и состояла из отдельных капель воды размером до 4 мкм и их агломератов размером до 40 мкм (рис. 2.11).



Рис. 2.10 “Сухая вода” с содержанием стабилизатора R202 5 мас. %

Содержание стабилизатора R202 в смеси изменяли от 2 до 15 мас. %, содержание R812S и H17 задавали равным 5 мас. %, поскольку было показано [82], что при 5 мас. % стабилизатора “сухая вода” имеет наиболее однородное распределение воды по объему. При содержании стабилизатора менее 2 мас. % “сухая вода” является не стабильной системой и быстро расслаивается на объемную воду и порошок стабилизатора. Увеличение содержания стабилизатора выше 15 мас. % приводит к возникновению значительных пространственных неоднородностей в дисперсной системе вследствие малого объемного содержания воды в “сухой воде” [82,96].

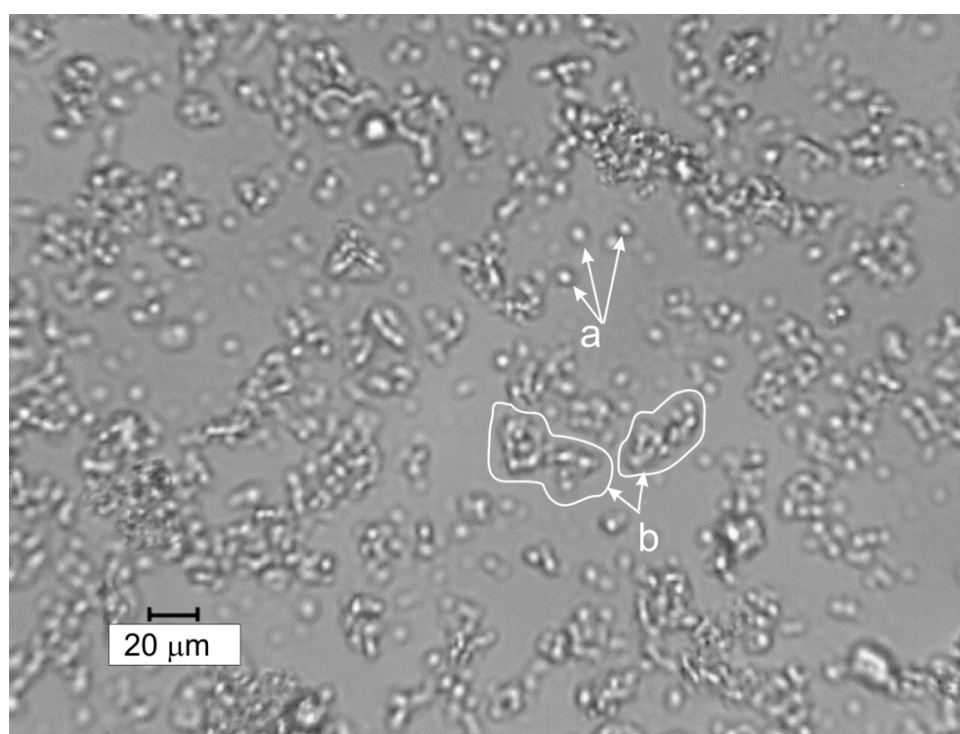


Рис. 2.11 Снимок оптического микроскопа свежеприготовленной “сухой воды”, содержащей 5 мас. % R202 [83]

2.4.2 Получение дисперсного льда [146]

Дисперсный лед получали двумя способами: (1) замораживанием “сухой воды”; (2) механическим измельчением в течение 30 секунд обычного льда, добавляя в емкость для измельчения порошок наночастиц стабилизатора.

Для замораживания “сухой воды” реактор с образцом охлаждали в криостате со скоростью 0,5°C/мин. На рисунке 2.12 в качестве примера приводится термограмма замораживания/оттаивания “сухой воды” (5 мас. %

R202). Экзотермический пик при охлаждении образца (рис. 2.12, пик 1), наблюдаемый на термограмме в интервале температур от -11°C до -16°C , обусловлен выделением тепла при замерзании воды в образце. Как следует из термограммы, замерзание “сухой воды” заканчивается при -16°C . При нагревании со скоростью $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ лед в замороженной “сухая воде” начинал плавиться при 0°C (рис. 2.12, эндотермический пик 2).

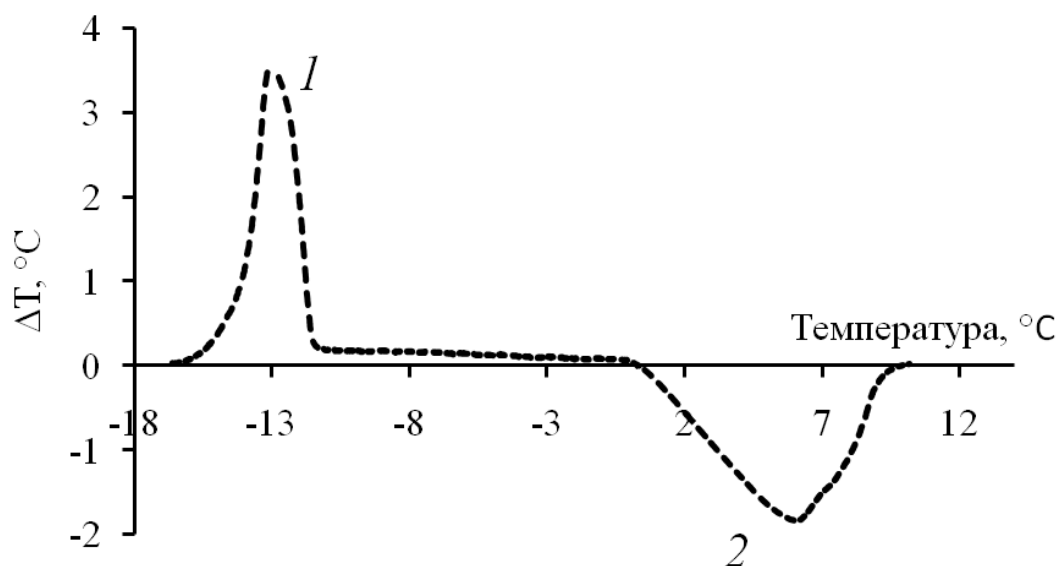


Рис. 2.12 Термограмма замораживания/оттаивания “сухой воды” с содержанием стабилизатора R202 5 мас. %: 1 – кристаллизация, 2 – плавление. ΔT – разность температур в образце и в криостате

Механическое измельчение льда проводилось в термостатируемой камере Teledoor при -20°C на том же оборудовании и с той же скоростью, которые использовались для приготовления “сухой воды” (блендер Braun VX2050, 18700 оборотов в минуту).

2.4.3 Методика определения среднего размера частиц исследуемых систем

Ядерно-магнитные релаксационные измерения выполнены на импульсном ЯМР-релаксметре Bruker Minispec mq (рис. 2.13) с резонансной частотой 20 МГц.



Рис. 2.13 Релаксометр Bruker Minispec mq

В эксперименте реализована импульсная последовательность Карра-Парселла-Мейбум-Гилла (CPMG) для определения времени спин-спиновой релаксации T_2 [147]. При реализации последовательности CPMG первый радиочастотный импульс последовательности обеспечивает отклонение ядерной намагниченности на угол 90° . Последующие 180° импульсы приводят к формированию сигналов спинового эха (рис. 2.14). Обработка кривых спада ядерной намагниченности проводилась с помощью одно и двух-экспоненциальной аппроксимации, а также процедуры обратного преобразования Лапласа для расчетов времени или спектра времен релаксации ядерной намагниченности [148]. Наличие нескольких компонент в спектре времени релаксации “сухой воды” говорит о полидисперсном характере распределения микро-капель воды по размеру. По этой причине для определения среднего размера микро-капель “сухой воды” вычислялось средневзвешенное время релаксации с помощью выражения:

$$T_2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 A_i} \sum_{i=1}^3 A_i T_{2i}$$

Вычисление среднего размера микро-капель “сухой воды” производилось с помощью соотношения для скорости спин-спиновой релаксации воды ($1/T_2$) в среде с магнитными микро-неоднородностями [83]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2v}} + \frac{\gamma}{l^2}$$

где l - средний размер микро-капель “сухой воды”, T_{2v} - время спин-спиновой релаксации объемной воды, γ — экспериментально определенная константа, не зависящая от l .

Относительная погрешность определения ЯМР- релаксационных параметров не превышала 7%.

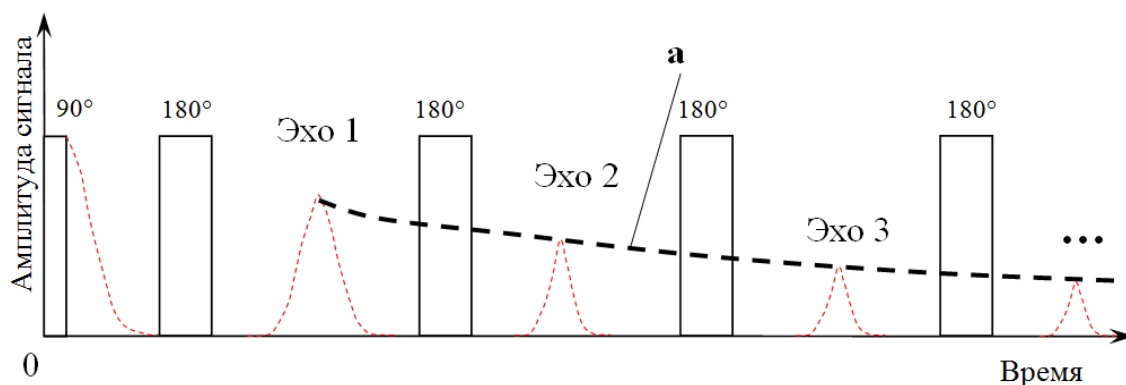


Рис. 2.14 Импульсная последовательность CPMG, а – кривая спада ядерной намагниченности

Дисперсный состав образцов дисперсного льда определяли методом ситового анализа. Для этого использовали лабораторные сита с калиброванными отверстиями 1000, 700, 500, 400, 200, 160, 140 и 80 мкм. Просеивание образцов осуществляли на электродинамическом вибростенде ПЭ-6700 с частотой колебания рабочего стола 20 Гц при окружающей температуре -20°C.

Данные о дисперсности замороженной “сухой воды”, полученные методом ситового анализа в работе [96], представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Массовая доля сыпучей фракции размером 0-700 мкм в образцах замороженной “сухой воды” [96]

Содержание R202 в “сухой воде”, мас. %	Массовая доля фракции 0-700 мкм, %
3	6
5	20
10	94
15	100

2.4.4 Получение гидратов метана и расчет параметров их образования [146]

Для получения газовых гидратов в реактор загружали примерно 7 г “сухой воды” или столько же дисперсного льда. “Сухую воду” загружали при комнатной температуре, тогда как процедуру загрузки дисперсного льда в реактор проводили в холодильной камере Teledoor при температуре -20°C . Затем, реактор медленно продувался метаном при атмосферном давлении для удаления из него воздуха. Для замораживания “сухой воды” реактор помещали в термостат и охлаждали до температуры -20°C , контролируя замерзание охлаждаемого образца по его термограмме. После этого реактор нагревали до температуры -1°C и заправляли природным газом до давления около 5 МПа. Реактор с дисперсным льдом также нагревали в термостате до -1°C , после чего заправляли природным газом до давления около 5 МПа. Известно, что скорость образования газовых гидратов из льда резко увеличивается с повышением температуры гидратообразования до температуры плавления льда [73,149]. Это определило наш выбор температуры -1°C в качестве температуры для получения гидратов (близкой к температуре плавления льда с учетом поправки на величину давления в реакторе).

Во всех случаях получения гидратов в замороженной “сухой воде” и дисперсном льду, мы наблюдали уменьшение давления в реакторе, связанное с образованием гидратов, сразу после окончания заправки реактора газом. Это свидетельствует о том, что образование гидратов протекало без индукционного периода. В случае получения гидратов в “сухой воде” уменьшение давления и повышение температуры образца, обусловленное образованием гидратов, начиналось либо сразу после заправки реактора газом, либо спустя некоторое время (не превышающее 15 мин), известное как индукционный период гидратообразования. Величина индукционного периода образования гидратов в исследованных образцах изменялась случайным образом и не зависела от содержания в них стабилизатора. Получение гидратов продолжали в течение 20 часов для образцов “сухой воды” и в течение 80 часов для образцов замороженной “сухой воды” и дисперсного льда.

Индукционные периоды гидратообразования метана в “сухой воде” такого же порядка приводятся также в работах других исследователей [5,88]. Вместе с тем авторы работы [87] фиксировали индукционные периоды образования гидратов метана в “сухой воде” на порядок длиннее, до 154 минут. Возможно, что эта разница обусловлена меньшим объемом образцов “сухой воды”, исследованных в работе [87] (“сухая вода” заполняла в экспериментальной ячейке тонкую (2 мм) цилиндрическую прослойку между термостатированными металлическими поверхностями) по сравнению с образцами, использованными нами.

При расчете количества воды перешедшей в гидрат были сделаны следующие допущения: количество воды в газовой фазе пренебрежимо мало по сравнению с количеством воды в жидкой фазе; газ не растворяется в воде; отсутствует градиент температуры в реакторе.

На рисунке 2.15 схематично показано изменение термодинамических параметров при образовании газовых гидратов в “сухой воде”.

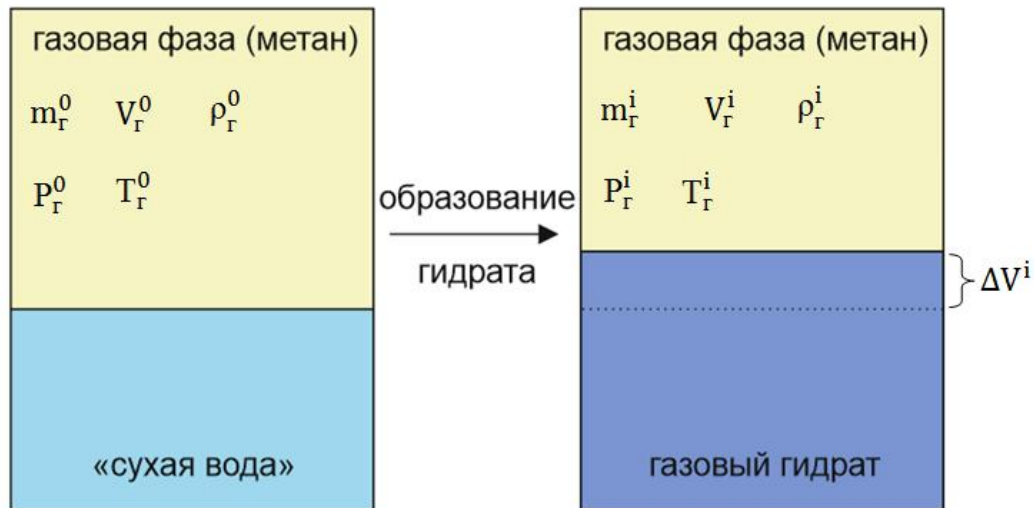


Рис. 2.15 Схема образования газовых гидратов в “сухой воде”

Масса метана Δm^i , поглощенного водой при образовании гидрата, рассчитывалась по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta m^i &= m_{\Gamma}^0 - m_{\Gamma}^i = \rho_{\Gamma}^0 * V_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i * V_{\Gamma}^i = \rho_{\Gamma}^0 * V_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i * (V_{\Gamma}^0 - \Delta V^i) = \\ &= (\rho_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i) * V_{\Gamma}^0 + \Delta V^i \end{aligned} \quad (2.1)$$

где m_{Γ}^0 , m_{Γ}^i – масса метана в реакторе, V_{Γ}^0 , V_{Γ}^i – объем метана в реакторе, ρ_{Γ}^0 , ρ_{Γ}^i – плотность метана в реакторе, ΔV^i – изменение объема образца. Индексы 0 и i обозначают начальный (сразу после заправки реактора метаном) и текущий момент времени (t_i) соответственно.

Изменение объема образца в момент времени t_i (ΔV^i) определяется как разность объема гидрата ($V_{\text{гидр}}^i$) и объема перешедшей в гидрат воды:

$$\Delta V^i = \frac{W_h^i}{\rho_{\text{hyd}}} - \frac{n * M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CH}_4}} * \Delta m^i \quad (2.2)$$

где M_{CH_4} – молярная масса метана, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды, n – гидратное число (число молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа-гидратообразователя в гидрате), W_h^i – масса гидрата, ρ_{hyd} – плотность гидрата, рассчитываемая по эмпирической формуле: $\rho_{\text{hyd}} = 926,45 - 0,239 * T(^{\circ}\text{C}) - 3,73 * 10^{-4} * T(^{\circ}\text{C})^2$ [150].

Масса гидрата определяется исходя из стехиометрического состава гидрата по формуле:

$$W_h^i = \left(\frac{M_{\text{CH}_4} + n * M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_4}} \right) * \Delta m^i \quad (2.3)$$

Подставив уравнение (2.3) в уравнение (2.2) получим:

$$\Delta V^i = \left(\frac{M_{\text{CH}_4} + n * M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{hyd}} * M_{\text{CH}_4}} - \frac{n * M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} * M_{\text{CH}_4}} \right) * \Delta m^i \quad (2.4)$$

Обозначим выражение в скобках как постоянную β , подставим уравнение (2.4) в уравнение (2.1) и выразим Δm^i :

$$\Delta m^i = \frac{(\rho_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i) * V_{\Gamma}^0}{1 - \beta * \rho_{\Gamma}^i}$$

Плотность газа рассчитывается по уравнению состояния газа:

$$\rho_{\Gamma}^i = \frac{P_i * M_{\text{CH}_4}}{z_i * R * T_i}$$

где P , T – давление и температура газа в реакторе, R – универсальная газовая постоянная, z – сжимаемость газа, для вычисления которой использовали

уравнение состояния Пенга-Робинсона [151]. Индекс i обозначает текущий момент времени (t_i).

Среднее значение n для гидрата метана на линии равновесия вода (лед)– гидрат–газ согласно экспериментальным данным С.Цирконе и др. [152] равно 6,0 и не изменяется с увеличением давления вдоль равновесной кривой в интервале температур от -10°C до 12°C . Поэтому в своих вычислениях количества образовавшегося гидрата мы исходили из состава гидрата, определяемого соотношением $\text{M}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Тогда степень превращения воды в гидрат α (отношение массы воды, перешедшей в гидрат к исходной массе воды в образце) рассчитывается следующим образом:

$$\alpha = \frac{6M_{\text{H}_2\text{O}} * \Delta m^i}{M_{\text{CH}_4} * m_0}$$

где m_0 – исходная масса воды в исследуемом образце.

2.4.5 Получение гидратов пропана в “сухой воде” и расчет параметров их образования [153]

Эксперименты по образованию гидратов пропана в “сухой воде” проводились на специальной установке описанной выше. Нужно отметить, что нам не удалось получить гидраты пропана в “сухой воде” при температуре выше 0°C , хотя система выдерживалась при температуре 1°C и давлении примерно 400 кПа (что более чем в два раза выше равновесного давления гидратообразования пропана) в течение 24 часов. Этот факт подтверждает наличие значительного индукционного периода гидратообразования, описанное в работах [87,88]. Поэтому для получения гидратов пропана осуществляли замораживание “сухой воды” после ее загрузки в реактор. Известно, что газовые гидраты легче образуются из замороженных капель воды [128].

Известно, что скорость образования гидрата из льда увеличивается с ростом температуры [73]. Поэтому для ускорения перехода льда в гидрат температуру реактора после замораживания “сухой воды” повышали до -1°C . Далее реактор вакуумировали и заправляли газом до давления примерно 400 кПа.

Образование гидратов происходило в изохорных условиях и сопровождалось уменьшением давления в реакторе. Повышение температуры в реакторе в связи с экзотермическим характером гидратообразования по сравнению с ее начальным значением -1°C не превысило $0,2^{\circ}\text{C}$.

Количество молей пропана, поглощенных при образовании гидратов к моменту времени t_i после заправки реактора газом, рассчитывали по уравнению

$$\Delta n = \frac{V_r}{R} * \left(\frac{P_0}{z_0 * T_0} - \frac{P_i}{z_i * T_i} \right)$$

Получение гидратов продолжали в течение 30 ч или до полного прекращения падения давления в реакторе. Полагая, что состав образующихся гидратов пропана определяется стехиометрическим соотношением $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, рассчитывали степень превращения воды в гидрат α :

$$\alpha = \frac{17M_{\text{H}_2\text{O}} * \Delta n}{m_0}$$

Величина α характеризует полноту реакции гидратообразования, позволяя оценить количество остаточной воды (льда), оставшегося в образце гидрата. В нашем случае наличие остаточного льда в образцах гидратов связано с тем, что корка гидратов, растущая на поверхности льда, со временем становится непроницаемой для газа [73], приводя к остановке дальнейшего роста гидратов.

2.4.6 Диссоциация гидратов метана в “сухой воде” при атмосферном давлении и температуре ниже 0°C

Эксперименты по изучению диссоциации гидрата метана проводились следующим образом. Реактор с гидратом охлаждали до -5°C . Затем давление в реакторе медленно снижали до значения на 100 кПа выше давления фазового равновесия лед–гидрат метана–метан (2180 кПа при температуре -5°C [8]). После стабилизации температуры в реакторе давление быстро понижали до атмосферного, выпуская газ из реактора через газовый счетчик.

На основании показаний газового счетчика рассчитывали количество молей метана Δn_d , выделившихся при диссоциации гидрата на момент времени t_i . Степень диссоциации гидрата ΔG рассчитывали с помощью выражения:

$$\Delta G = \frac{\Delta n_d * M_{\text{CH}_4}}{\Delta m^i} \quad (10)$$

Величина степени диссоциации гидрата спустя 300 мин после понижения давления до атмосферного ΔG_{end} использована нами для оценки эффективности его самоконсервации. Уменьшение величины ΔG_{end} означает рост эффективности самоконсервации гидрата.

2.4.7 Получение гидратов метана и пропана с включениями остаточной воды в форме жидкой воды или льда [154,155]

В результате образования гидратов метана в “сухой воде” мы получаем образцы, содержащие заданное количество остаточной воды в жидкой фазе. Для получения образцов, содержащих остаточную воду в форме включений льда, гидраты метана охлаждали до -30°C . При этом примерно при -18°C на кривой ТА охлаждавшегося образца наблюдали экзотермический пик, который при постоянной скорости изменения давления, обусловленной изохорным охлаждением реактора с образцом, свидетельствовал о кристаллизации остаточной воды и образовании льда в системе (рис. 2.16).

Образцы гидратов, полученные в замороженной “сухой воде” содержали остаточную воду в форме льда. Для гидратов, которые содержали бы остаточную воду в форме жидкой фазы, образцы, полученные из замороженной “сухой воды”, изохорно нагревали до 1°C и выдерживали в течение 3 ч. За это время остаточный лед плавился и в реакторе устанавливались стационарные значения давления и температуры.

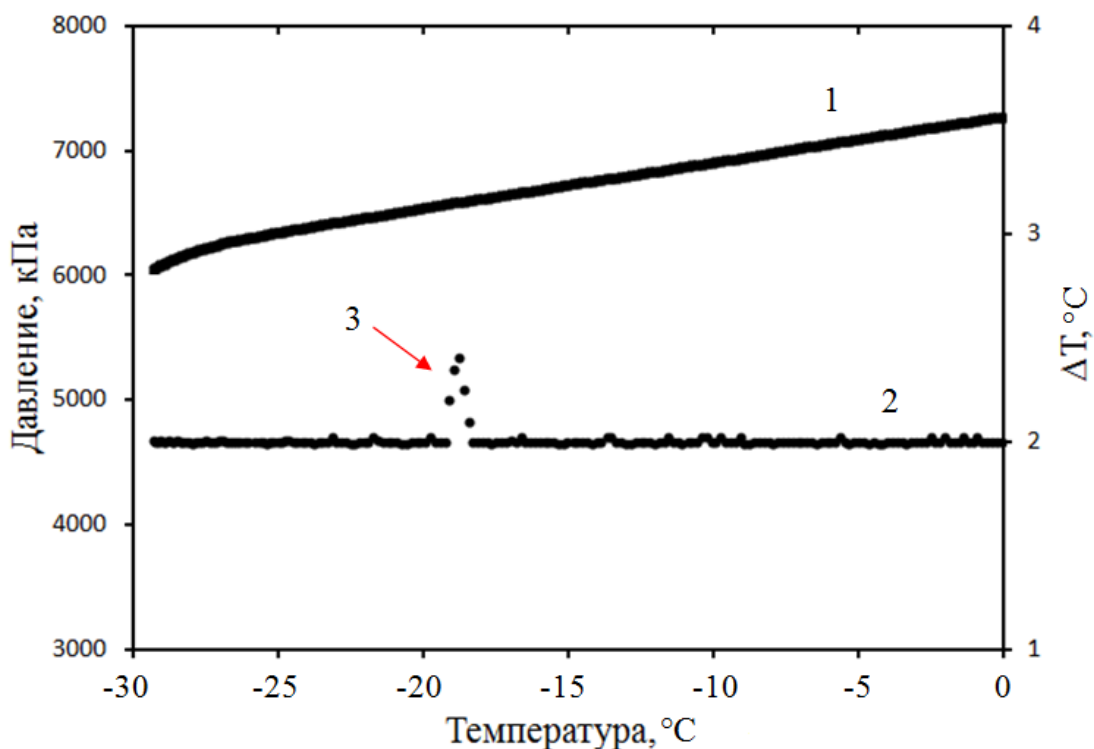
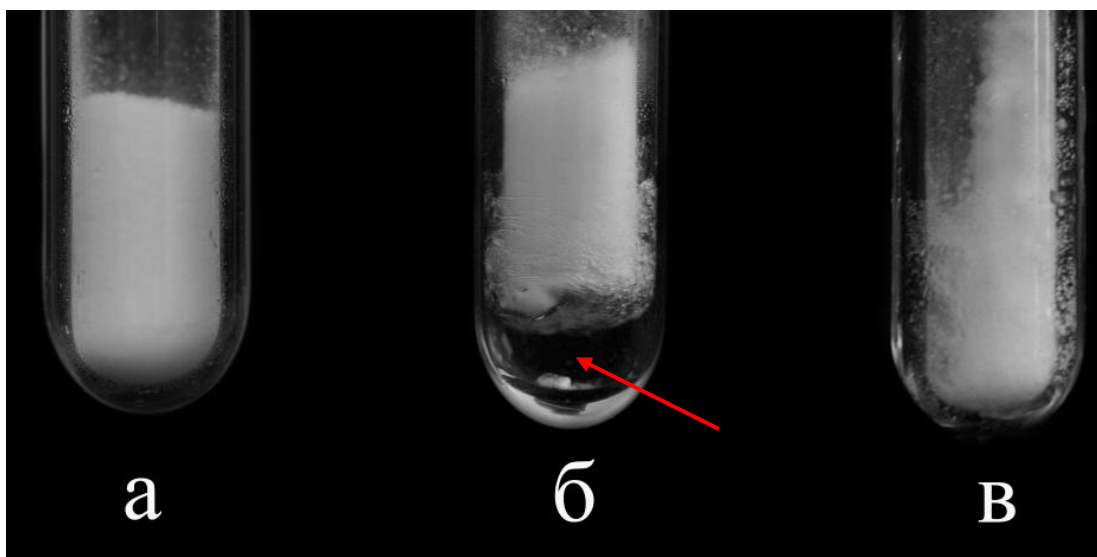


Рис. 2.16 Изменение давления в реакторе и кривая ТА (ΔT) для образца гидратов метана, содержащего остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, при изохорном понижении температуры до -30°C . 1 – давление, 2 – ΔT , 3 – экзотермический пик

Известно [78], что замораживание-оттаивание “сухой воды” приводит к ее разрушению. Это проявляется в коалесценции отдельных капель воды и выделению их в объемную фазу (рис. 2.17б). Однако, приготовленные нами в замороженной “сухой воде” газогидратные системы не расслаивались после плавления остаточного льда (рис. 2.17в). По-видимому, корка из гидратов, образованная на поверхности частиц льда, препятствует коалесценции капель воды после того, как лед расплавится.

Далее фазовое состояние остаточной воды в исследуемых образцах во время исследования диссоциации газовых гидратов контролировали по виду кривых ТА. Отсутствие пиков на этих кривых указывало на неизменность фазового состава образцов гидратов.



**Рис. 2.17 (а) – образец “сухой воды” с содержанием стабилизатора 5 мас. %.
(б) – образец “сухой воды” с содержанием стабилизатора 5 мас. % после
цикла замораживания/оттаивания (стрелкой отмечена выделившаяся
объемная водная фаза). (в) – образец “сухой воды” с содержанием
стабилизатора 5 мас. % после процедуры получения в нем гидрата и
последующего оттаивания остаточной воды**

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Влияние содержания диоксида кремния на дисперсность стабилизированных им водных сред [146]

Одним из главных параметров, влияющих на скорость образования гидратов плохо растворимых в воде газов, таких как углеводородные газы, криптон, азот, водород и др., является величина межфазной поверхности вода-газ [3,69]. В случае водных дисперсных систем, таких как “сухая вода”, величина межфазной поверхности вода-газ напрямую связана с размером частиц их дисперсной фазы.

В этой связи были проведены исследования по определению влияния стабилизатора на размер водных частиц в “сухой воде”, в замороженной “сухой воде”, и в стабилизированном диоксидом кремния дисперсном льду.

“Сухая вода”

Образцы “сухой воды” были получены при использовании стабилизатора в количестве 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0, 10 и 15 мас. %. При содержании стабилизатора менее 2 мас. % полученный образец быстро (в течение нескольких минут) расслаивался на объемную жидкую воду и порошок стабилизатора с включениями капель воды (рис. 3.1). При более высоком содержании стабилизатора получалась устойчивая (в пределах времени экспериментальных исследований) дисперсия “сухая вода”.

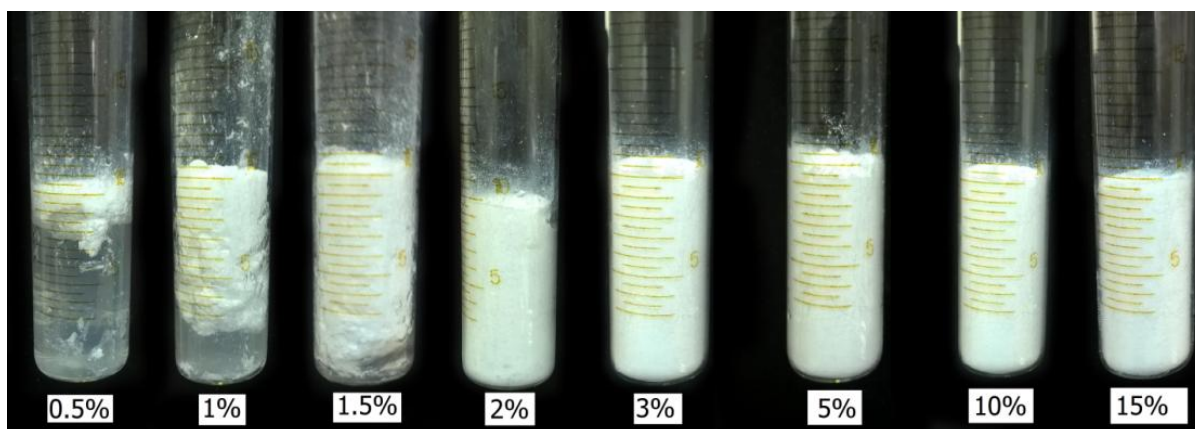


Рис. 3.1 Образцы “сухой воды” с содержанием R202 от 0,5 до 15 мас. %

Были получены данные о среднем размере капель водной фазы “сухой воды”, содержащей: R202 (от 2 до 15 мас. %); H17 (5 мас. %); R812S (5 мас. %). Согласно данным визуальных наблюдений (рис. 3.2) и ЯМР измерений (рис. 3.3), увеличение содержания стабилизатора приводило к уменьшению размера микро-капель воды в образцах “сухой воды”.

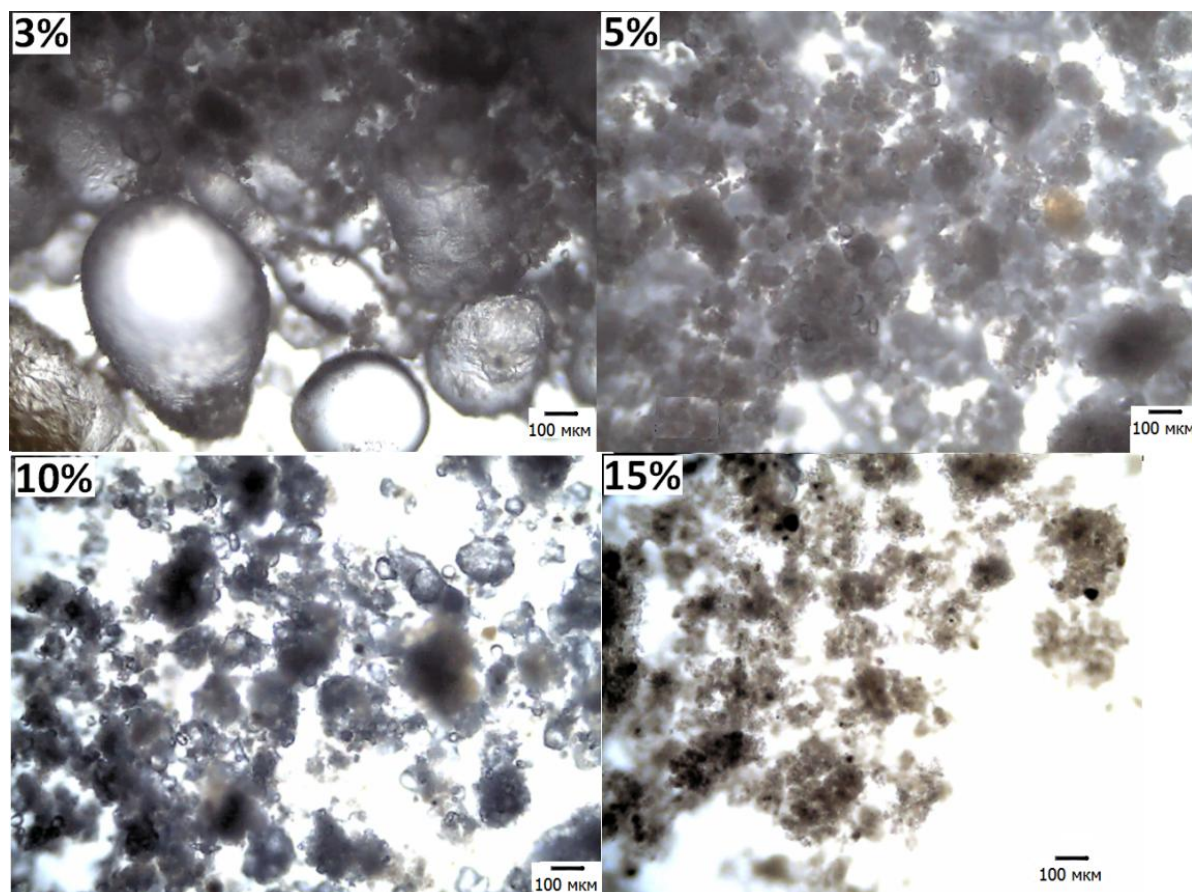


Рис. 3.2 Микрофотографии “сухой воды” с содержанием H17 3, 5, 10 и 15 мас. %

Как видно из рисунка 3.3, наблюдается значительное (в два раза) уменьшение размера капель воды с увеличением содержания стабилизатора с 2 до 10 мас. %. Такое поведение для микро-капельных систем, стабилизированных твердыми частицами, наблюдается в случае необратимой адсорбции частиц на поверхности капель и полного покрытия частицами этой поверхности [156]. По-видимому, частицы стабилизатора адсорбировались на каплях водной фазы “сухой воды” (содержащей не более 10 мас. % стабилизатора) преимущественно необратимо и полно. Авторами работы [78] не обнаружено присутствие частиц

диоксида кремния в непрерывной фазе “сухой воды”, содержащей от 5 до 10 мас. % стабилизатора. Это также подтверждает предположение о полном и необратимом характере адсорбции частиц диоксида кремния при содержании стабилизатора не более 10 мас. %. Дальнейший рост содержания стабилизатора до 15 мас. % слабо влиял на размер капель воды и как следствие на величину площади поверхности водной фазы “сухой воды”.

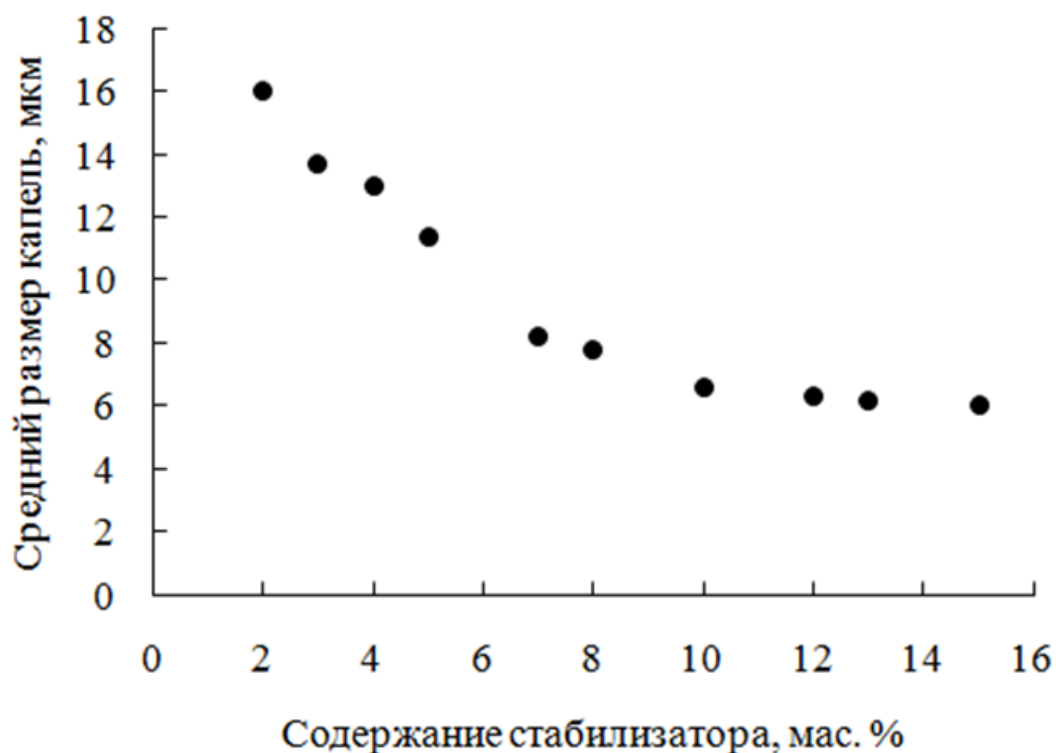


Рис. 3.3 Изменение величины среднего размера капель водной фазы “сухой воды”, стабилизированной R202

По-видимому, с увеличением содержания стабилизатора выше 10 мас. % доля частиц диоксида кремния, адсорбированных на поверхности капель воды, изменялась незначительно, при этом увеличивалась доля частиц диоксида кремния образующих каркас, заполняющий пространство между каплями (рис. 3.4).

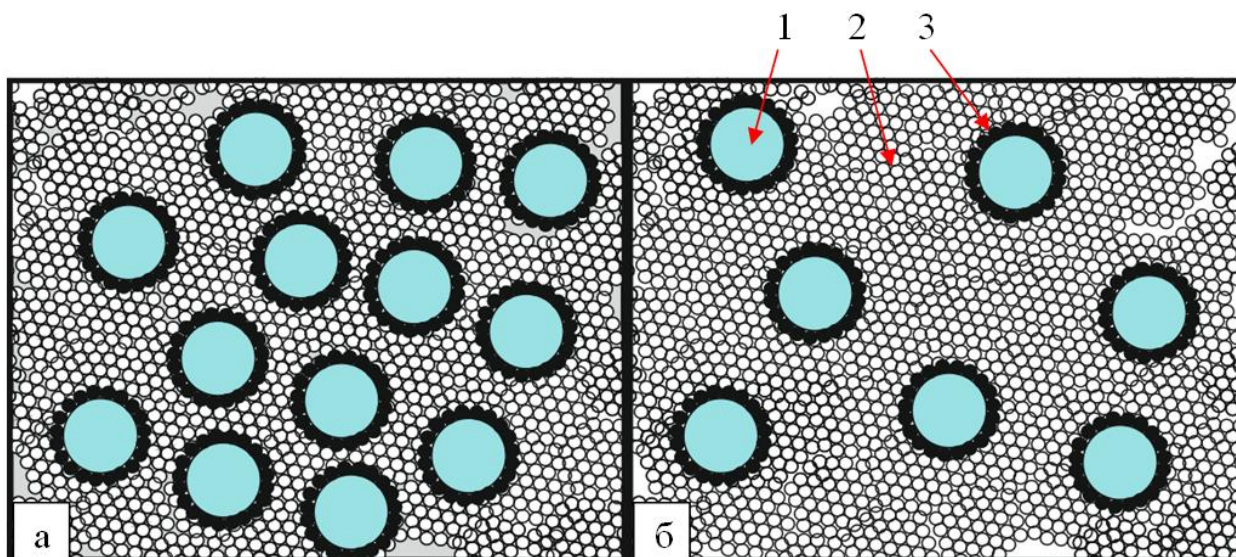


Рис. 3.4 Изображение “сухой воды” при увеличении содержания стабилизатора с 10 мас. % (а) до 15 мас. % (б). 1- капли водной фазы “сухой воды”; 2 - каркас из самоассоциированных частиц стабилизатора; 3 - слой частиц стабилизатора, адсорбированных на поверхности капель

В таблице 3.1 представлены результаты проведенных измерений среднего размера капель водной фазы “сухой воды”, содержащей 5 мас. % стабилизатора: R202; H17; R812S. Как видно из представленных данных размер капель водной фазы “сухой воды” значительно (в три раза) уменьшился с увеличением удельной поверхности диоксида кремния с 100 до 220 м²/г. Вероятно, увеличение удельной поверхности диоксида кремния приводит к повышению его адсорбционной способности, что в случае преимущественно полной адсорбции, которая наблюдается в “сухой воде” с содержанием стабилизатора менее 10 мас. %, приводит к уменьшению размеров капель водной фазы “сухой воды”.

Таблица 3.1 – Средний размер капель водной фазы “сухой воды”

Стабилизатор	Удельная поверхность (БЭТ) стабилизатора [143-145], м ² /г	Размер капель, мкм
R202	100±20	11,4
H17	150±20	8,1
R812S	220±25	3,7

Стабилизированный дисперсный лед

Был определен дисперсный состав дисперсного льда методом ситового анализа и рассчитан средний размер частиц льда с помощью известной методики [157]. Полученные результаты приведены на рисунке 3.5 и в таблице 3.2.

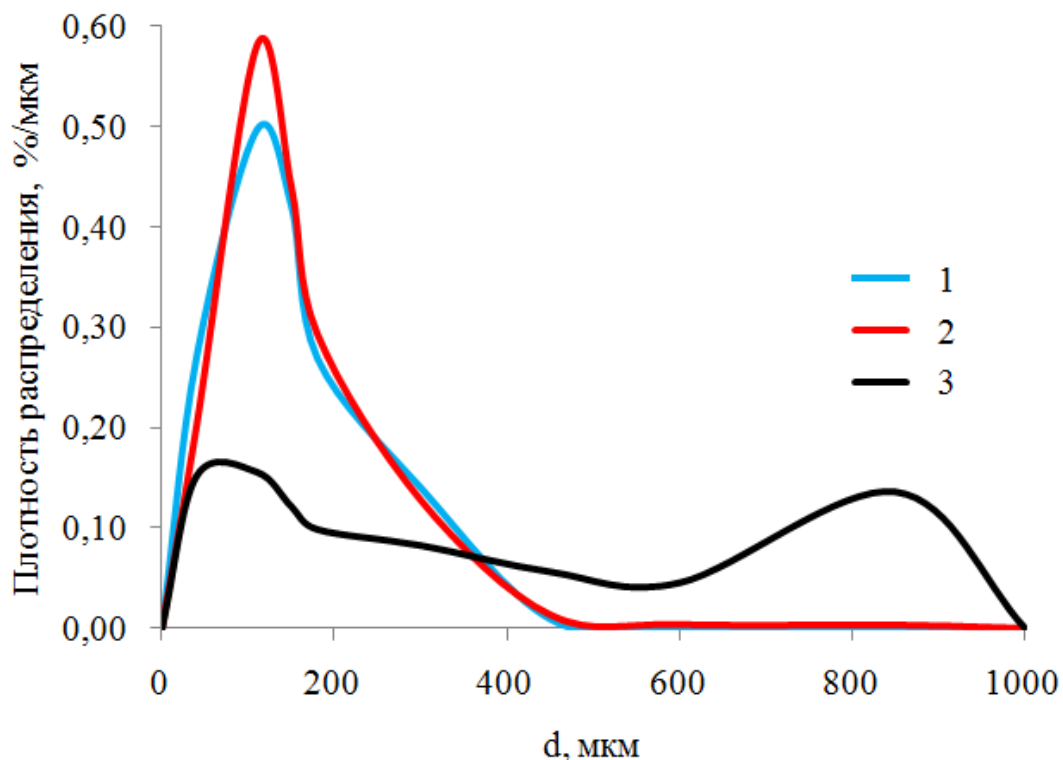


Рис. 3.5 Распределение по размерам частиц дисперсного льда, полученного измельчением льда с добавкой R202 5 мас. % (1), 10 мас. % (2) и без добавки (3)

Согласно таблице 3.2, добавка диоксида кремния приводила к уменьшению более чем в два раза среднего размера частиц дисперсного льда по сравнению со льдом, измельченным без такой добавки. При этом увеличение содержания добавки с 5 до 10 мас. % незначительно сказалось на изменении дисперсности льда в отличие от образцов замороженной “сухой воды”, в которых с увеличением концентрации стабилизатора с 5 до 10 мас. % доля сыпучей фракции увеличилась почти в пять раз (табл. 2.2). Стоит отметить также, что средний размер частиц дисперсного льда, полученного при измельчении с добавкой R202, практически не отличался от среднего размера частиц дисперсного льда, полученного с использованием H17.

Таблица 3.2 – Средний размер частиц дисперсного льда, измельченного с добавкой стабилизатора и без нее

Стабилизатор, мас. %		Средний размер, мкм
0		500
R202	5	175
R202	10	165
H17	5	160

3.2 Кинетика образования газовых гидратов в водных средах стабилизированных диоксидом кремния

3.2.1 Образование гидратов в “сухой воде”

Было исследовано образование гидратов метана в “сухой воде” содержащей: R202 (от 2 до 15 мас. %); R812S (5 мас. %); H17 (5 мас. %).

На рисунке 3.6 приведены полученные в работе данные изменения во времени степени превращения воды в гидрат при гидратообразовании метана в “сухой воде” с различным содержанием стабилизатора. Видно, что с увеличением концентрации стабилизатора в “сухой воде” время, необходимое для достижения заданной степени превращения воды в гидрат, уменьшается. При этом в образцах с содержанием стабилизатора от 2 до 7 мас. % даже спустя 20 часов после начала гидратообразования остается от 40 до 60 мас. % воды, не перешедшей в гидрат. Для “сухой воды” с содержанием стабилизатора 12 и 15 мас. % полное превращение воды в гидрат (в пределах погрешности эксперимента) завершается значительно быстрее, в пределах 15 часов с начала гидратообразования.

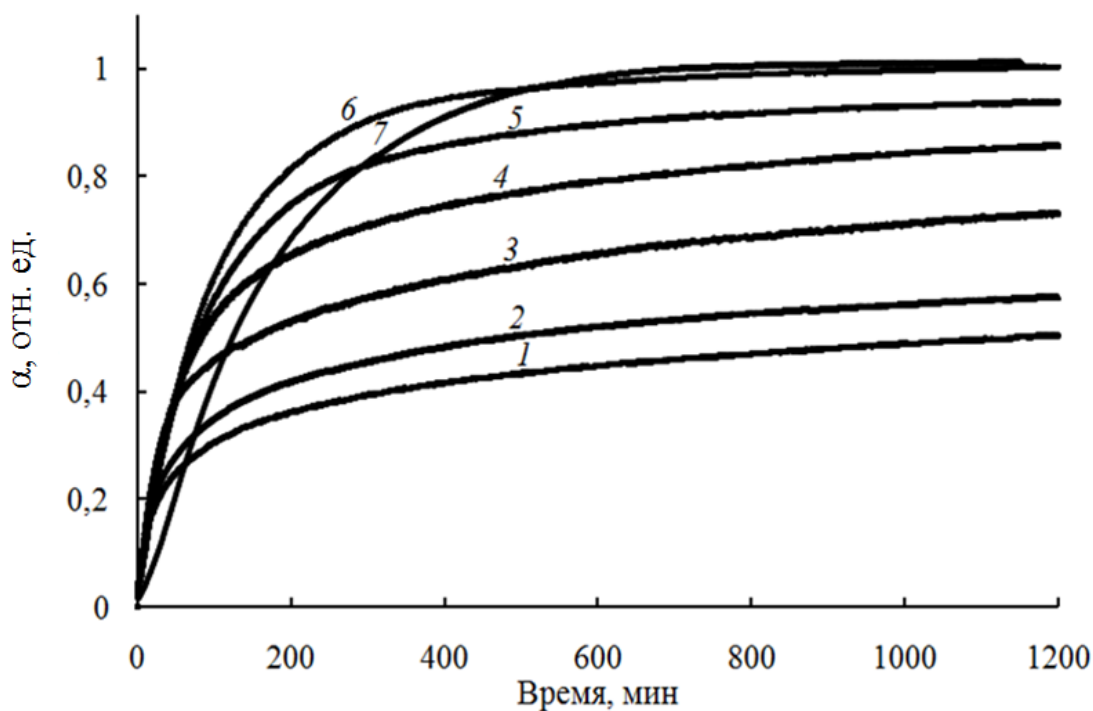


Рис. 3.6 Изменение степени превращения воды в гидрат метана в “сухой воде”, стабилизированной R202, в изохорных условиях. Температура реактора 0°С, начальное давление 5,5 МПа. Содержание стабилизатора в “сухой воде”: 1 - 2 мас. %, 2 - 3 мас. %, 3 - 5 мас. %, 4 - 7 мас. %, 5 - 10 мас. %, 6 - 12 мас. %, 7 - 15 мас. %

В таблице 3.3 приведены значения времени полупревращения воды в гидрат в исследованных образцах “сухой воды”, рассчитанные с использованием данных изменения степени превращения воды в гидрат при гидратообразовании. Согласно таблице 3.3, время полупревращения воды в гидрат уменьшалось почти в десять раз при увеличении содержания R202 с 2 до 7 мас. %.

По-видимому, увеличение общей площади поверхности вода-газ в “сухой воде”, (вследствие уменьшения размеров капель при увеличении содержания стабилизатора в “сухой воде” (рис. 3.3)), приводило к увеличению скорости образования гидрата. При дальнейшем повышении содержания R202 в “сухой воде” с 7 до 15 мас. % наблюдался слабый (примерно на 40%) рост времени полупревращения воды в гидрат. Причиной такого поведения гидратов, по-видимому, стало то, что при содержании стабилизатора в “сухой воде” 7 мас. % и

более, нуклеация гидратов происходила не одновременно во всех каплях, а на каком-то промежутке времени.

Таблица 3.3 – Время полупревращения воды в гидрат метана в “сухой воде”

Содержание стабилизатора, мас. %	Время полупревращения, мин
R202	
2	790
3	625
5	202
7	84
10	79
12	78
15	115
H17	
5	49
R812S	
5	20

Обращает на себя внимание то, что в случае образования гидратов CO_2 в “сухой воде” [105] наблюдается снижение скорости образования гидратов на начальном этапе гидратообразования (не превышающего несколько минут) при увеличении содержания стабилизатора с 2 до 6 мас. % в отличие от полученных нами данных для гидратов метана. Возможно, что высокая растворимость диоксида углерода в воде явилась причиной того, что зародыши гидрата диоксида углерода на начальном этапе гидратообразования формировались преимущественно в объеме капель воды, а не на ее поверхности. В результате отдельные капли не сливались и сохраняли устойчивость. Вероятность образования устойчивого зародыша новой фазы в капле прямо пропорциональна объему воды в этой капле [158, 159]. Поскольку с увеличением содержания стабилизатора размер капель водной фазы “сухой воды” уменьшался (рис. 3.3) это

могло привести к уменьшению частоты образования зародышей гидратов и снижению массовой скорости гидратообразования.

Согласно данным таблицы 3.3, время полупревращения воды в гидрат уменьшалось в десять раз с увеличением удельной поверхности диоксида кремния в два раза, при этом, средний размер капель водной фазы “сухой воды” уменьшался с 16 до 3,7 мкм (табл. 3.1). По-видимому, уменьшение размеров капель водной фазы “сухой воды” явилось причиной увеличения скорости образования гидратов.

Таким образом, было установлено, что с увеличением содержания R202 в “сухой воде” с 2 до 7 мас. % средний размер капель ее водной фазы и время полупревращения воды в гидрат значительно (в два раза и десять раз соответственно) уменьшались. При увеличении содержания R202 с 7 до 15 мас. % размер капель водной фазы “сухой воды” и время полупревращения ее в гидрат изменялись слабо (не более чем на 40%). Также было показано, что величина удельной поверхности диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды”, может значительно влиять на скорость образования в ней газовых гидратов. Так, с увеличением удельной поверхности диоксида кремния в два раза, время полупревращения воды в гидрат метана в “сухой воде” содержащей 5 мас. % диоксида кремния уменьшалось в десять раз.

3.2.2 Образование гидратов в стабилизированном диоксидом кремния льду

Образование гидратов пропана [153]

Нам не удалось получить гидраты пропана в “сухой воде” при температуре выше 0°C, хотя система выдерживалась при 1°C и давлении 440 кПа (что более чем в два раза выше равновесного давления гидратообразования пропана при данной температуре) в течение 24 ч. Поэтому для получения гидратов пропана, “сухую воду” после ее загрузки в реактор дополнительно замораживали. Известно, что газовые гидраты легче образуются из замороженных капель воды [4].

Было исследовано образование гидратов пропана в изохорных условиях при температуре -1°C в замороженной “сухой воде” с содержанием R202 5, 10 и 15 мас. %. Для сравнения один эксперимент был выполнен с дисперсным льдом, фракция 80-100 мкм.

Во всех случаях получения гидратов пропана в замороженной “сухой воде” и в контрольном эксперименте с дисперсным льдом наблюдали уменьшение давления в реакторе сразу после окончания заправки его газом. Это свидетельствует о том, что образование гидратов протекало без индукционного периода.

На рисунке 3.7 приведены кинетические кривые изменения степени превращения воды в гидрат. Как следует из полученных данных, спустя 20 ч после начала гидратообразования степень перехода воды в гидрат для образцов “сухой воды” с содержанием R202 10 и 15 мас. % составляла 80% и 85% соответственно, а гидратообразование практически прекращалось. Для образцов “сухой воды” с содержанием R202 5 мас. % степень перехода воды в гидрат за то же время не превысила 40%, т.е. увеличение содержания R202 в “сухой воде” способствует более полному переходу воды в гидрат. Стоит отметить, что прекращение гидратообразования и наличие остаточного льда в образцах гидратов связано с тем, что корка гидратов, растущая на поверхности замороженных капель воды, со временем становится непроницаемой для газа [73], это приводит к остановке дальнейшего роста гидратов.

На основании данных о кинетике образования гидратов (рис. 3.7) было определено время, в течение которого степень перехода воды в гидрат в образцах “сухой воды” достигает 50% – время полупревращения воды в гидрат. Для “сухой воды” с содержанием R202 5, 10 и 15 мас. % время полупревращения воды в гидрат составило 560, 160 и 30 мин соответственно. Для дисперсного льда этот параметр превысил 30 ч.

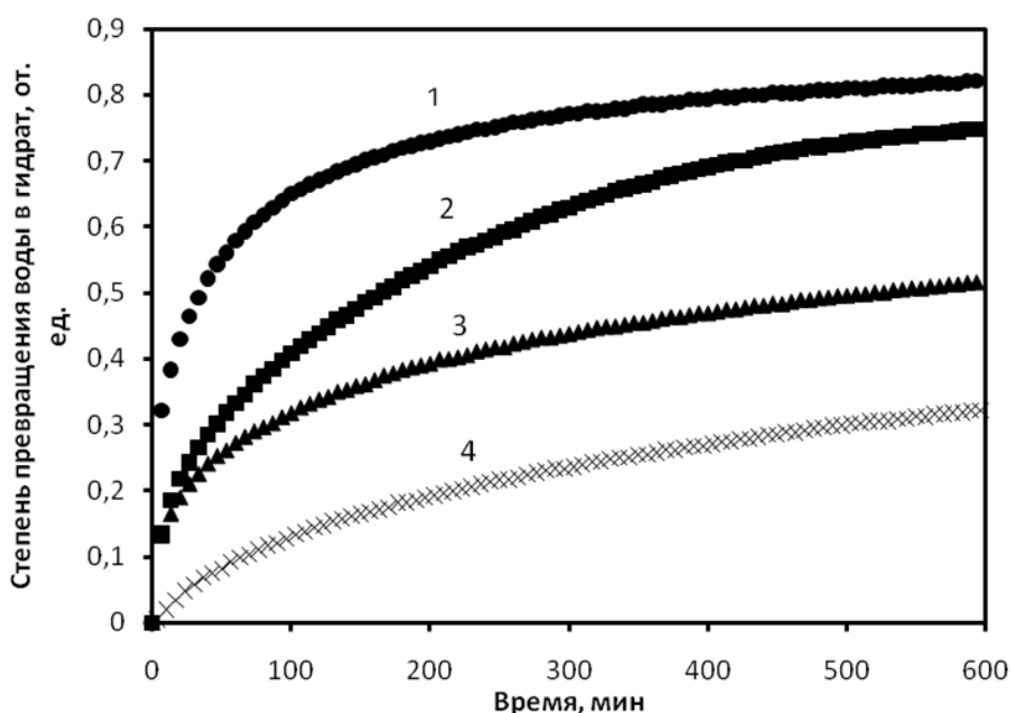


Рис. 3.7 Изменение степени перехода воды в гидрат пропана в замороженной “сухой воде” и дисперсном льду в изохорных условиях. Температура -1°C , начальное давление пропана 400 кПа. Содержание R202 (мас. %): 1 – 15 мас. %, 2 – 10 мас. %, 3 – 5 мас. %, 4 – дисперсный лед

Таким образом, скорость роста гидрата пропана в замороженной “сухой воде” выше, чем в дисперсном льду, и возрастает с увеличением содержания R202 в “сухой воде”. Так при увеличении содержания R202 в “сухой воде” с 5 до 15 мас. % повышается степень перехода льда в гидрат на 40%, время полупревращения воды в гидрат уменьшается почти в 20 раз.

Известно, что скорость роста гидратов в дисперсиях льда увеличивается с уменьшением размера частиц льда, образующих эти дисперсии [73]. Это связано с ростом межфазной поверхности лед–газ. Увеличение содержания R202 в “сухой воде” приводит к заметному уменьшению размера капель воды ее дисперсной фазы (рис. 3.3). По-видимому, это является основной причиной роста скорости перехода льда в гидрат при увеличении содержания R202 в “сухой воде”.

Образование гидратов природного газа [146]

Образование гидратов природного газа было исследовано в изохорных условиях при температуре -1°C и начальном давлении 4,6 МПа для образцов

замороженной “сухой воды” и дисперсного льда с содержанием стабилизатора 3, 5, 10 и 15 мас. %. Для сравнения также были проведены эксперименты с дисперсным льдом (средний размер частиц 500 мкм), полученным измельчением без добавки стабилизатора.

Во всех случаях получения гидратов в замороженной “сухой воде” и дисперсном льду, стабилизированном диоксидом кремния, а также в контрольном эксперименте с дисперсным льдом, приготовленным без добавления стабилизатора, наблюдалось уменьшение давления в реакторе, связанное с образованием гидратов, сразу после окончания заправки реактора газом. Это свидетельствует о том, что образование гидратов протекало без индукционного периода.

На рисунке 3.8 показан характерный вид кинетических кривых превращения дисперсного льда в гидрат природного газа для образцов замороженной “сухой воды” и дисперсного льда. Из представленных данных следует, что скорость гидратообразования, определяемая как $\alpha/\Delta t$, является переменной величиной, сильно замедляясь со временем. В этой связи в качестве усредненной кинетической характеристики образования газовых гидратов мы рассмотрели время полупревращения льда в гидрат ($t_{1/2}$) – время, за которое величина α достигала значения 50%. Величина, обратная времени полупревращения ($1/t_{1/2}$) может рассматриваться в качестве средней скорости превращения льда в гидрат на данном временном отрезке. Чем меньше величина $1/t_{1/2}$, тем больше средняя скорость гидратообразования. Результаты расчетов представлены в таблице 3.4.

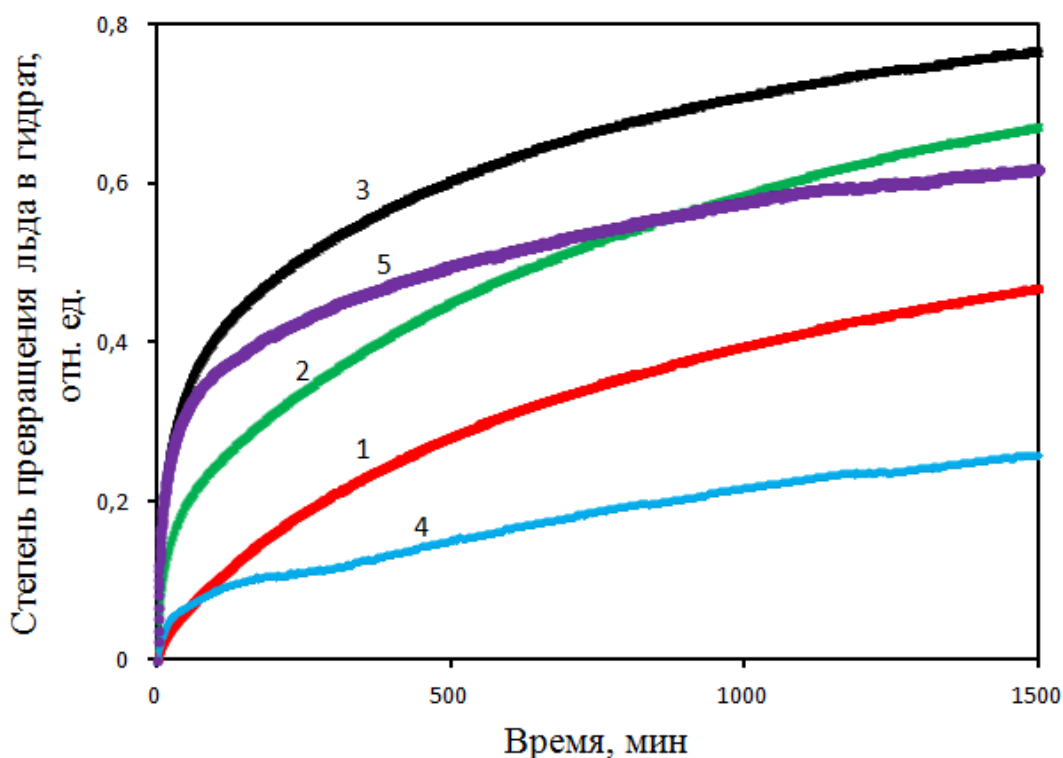


Рис. 3.8 Изменение степени перехода дисперсного льда в гидрат природного газа при температуре -1°C и начальном давлении 4,6 МПа для замороженной “сухой воды” (1-3) и дисперсного льда, измельченного без добавления стабилизатора (4), и с добавлением 5 мас. % Н17 (5). Содержание Н17 в “сухой воде”: 1 – 5 мас. %, 2 – 10 мас. %, 3 – 15 мас. %

Из таблицы 3.4 следует, что с ростом содержания диоксида кремния в образцах замороженной “сухой воды” с 3-5 до 15 мас. %, время полупревращения дисперсного льда в гидрат уменьшилось более чем в 7-15 раз, в зависимости от того, какой из стабилизаторов (R202 или Н17) использовался для получения “сухой воды”. Данный результат можно связать с ростом дисперсности льда в замороженной в “сухой воде” при увеличении содержания в ней диоксида кремния (табл. 2.2).

Связь времени полупревращения льда в гидрат с размером частиц льда наблюдается также и для дисперсного льда. Использование добавки при измельчении льда позволяет уменьшить размер частиц дисперсного льда (табл. 3.2), чем, по нашему мнению, объясняется уменьшение времени полупревращения льда в гидрат для дисперсного льда, полученного с добавкой

стабилизатора по сравнению со льдом, измельченным без добавки (табл. 3.4). Причем значительный эффект (почти 10 кратное уменьшение времени полупревращения) достигается уже при добавлении 5 мас. % стабилизатора.

Таблица 3.4 – Время полупревращения льда в гидрат при образовании гидратов природного газа в изохорных условиях в образцах замороженной “сухой воды” и дисперсного льда при температуре -1°C и начальном давлении 4,6 МПа

Образец	Стабилизатор	Содержание стабилизатора, мас. %	$t_{1/2}$, мин
Замороженная “сухая вода”	R202	3	2750
-//-	R202	5	3350
-//-	R202	10	1020
-//-	R202	15	150
-//-	H17	5	1750
-//-	H17	10	650
-//-	H17	15	240
Дисперсный лед	-	0	4800
-//-	R202	5	1700
-//-	R202	10	1500
-//-	H17	5	510

Для сравнения полученных экспериментальных данных кинетики образования гидратов природного газа в дисперсном льду были проведены теоретические расчеты с помощью “модели сжимающегося ядра” (“shrinking core model”). Данная модель обычно используется для теоретического описания процесса превращения отдельных капель воды или частиц льда в газовые гидраты [73,74,160-164]. В ней процесс гидратообразования описывается в три этапа: I – водная частица (частица льда) покрывается газогидратной пленкой; II – происходит образование пористого гидратного слоя; III – этап образования

гидратов за счет диффузии молекул воды к поверхности гидратной частицы и диффузии газа к поверхности водного (ледяного) ядра через образовавшийся на втором этапе пористый гидратный слой. Поскольку плотность гидрата меньше плотности воды (льда), рост гидрата происходит не только с межфазной поверхности к центру водной частицы (частицы льда), но и наружу в межчастичное пространство. В результате этого на поздней стадии процесса происходит заполнение межчастичного пространства газогидратной системы и сращивание отдельных частиц в сплошное пористое твердое тело (рис. 3.9), что приводит к почти полному прекращению гидратообразования. В связи с этим в работе [73] авторы указывают, что экспериментальные кинетические кривые могут быть хорошо описаны данной моделью только для значений степени превращения воды в гидрат не более 60-70%.

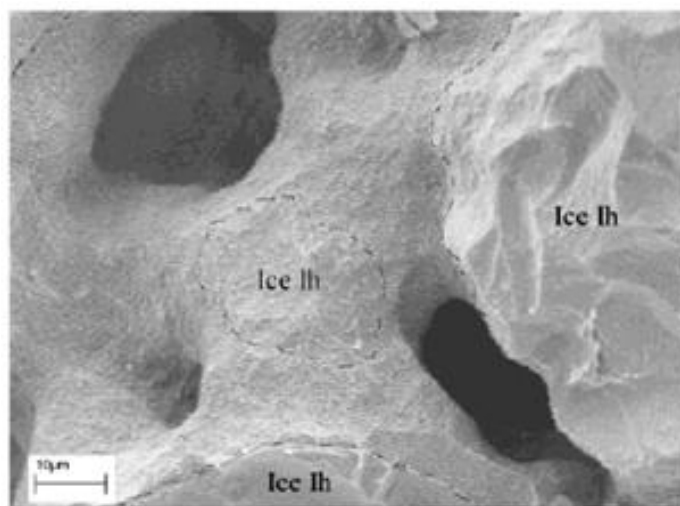


Рис. 3.9 Изображение гидрата, распространяющегося в открытое поровое пространство исходного образца дисперсного льда, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии [73]

В данной модели предполагается, что ледяной порошок представляет собой монодисперсные сферические частицы радиусом r_i и с удельной площадью поверхности S_i (r_{i0} и S_{i0} – значения в начальный момент времени), ρ_i – плотность льда. Также предполагается, что начальная удельная площадь поверхности S_{i0} равна суммарной площади поверхности всех сферических частиц (т. е. отсутствует эффект спекания отдельных частиц льда), тогда

$$\alpha = 1 - \frac{r_i^3}{r_{i0}^3}, \quad \alpha = 1 - \sqrt{\frac{S_i^3}{S_{i0}^3}}, \quad S_{i0} = \frac{3}{r_{i0}\rho_i}$$

где α – степень реакции (массовая доля льда перешедшего в гидратную фазу).

На первой стадии кинетика гидратообразования определяется скоростью образования гидратной пленки на поверхности льда, непосредственно контактирующего с газовой фазой. На этой стадии кинетика превращения льда в гидрат может быть описана стандартным выражением:

$$\frac{d\alpha_S}{dt} = \omega_S(1 - \alpha_S)$$

проинтегрировав которое получаем:

$$\alpha_S = 1 - e^{-\omega_S t}$$

где α_S – доля поверхности ледяной частицы, покрытая гидратной пленкой (один из главных параметров гидратообразования в данной модели), ω_S – скорость покрытия поверхности льда гидратным слоем (доля поверхности льда непосредственно контактирующего с газовой фазой, которая покрывается начальной пленкой гидрата за единицу времени).

Для описания второго и третьего этапов гидратообразования введем ω_V для обозначения скорости объемного превращения льда в гидрат после образования начального гидратного слоя. ω_V представляет собой массу льда, преобразованного в гидратную фазу в единицу времени на единичной площади поверхности льда после ее покрытия.

Обозначим через δ_0 толщину слоя льда, превращенного на первом этапе в гидратную пленку. Параметр δ_0 мал по сравнению со средним размером зерна r_{i0} , тогда как скорость формирования начальной гидратной пленки предполагается намного выше, чем скорость последующего роста гидрата на покрытой гидратной пленкой поверхности льда ($\omega_S \gg S_{i0}\omega_V$). Таким образом, площадь поверхности льда остается практически постоянной ($S_i \approx S_{i0}$) на первом этапе и степень превращения льда в гидрат в образце может быть выражена следующим уравнением баланса массы:

$$\frac{d\alpha}{dt} = S_{i0}[\rho_i \delta_0 \omega_S e^{-\omega_S t} + \omega_V (1 - e^{-\omega_S t})] \quad (3.1)$$

Скорость реакции гидратообразования определяется движущей силой (пересыщением), которая выражается как $\ln \frac{f}{f_d}$. Для каждого из трех этапов процесса гидратообразования эта движущая сила определяет кинетику превращения льда в гидрат пропорционально кажущимся сопротивлениям: k_S^{-1} – для роста начальной пленки гидрата, распространяющейся по поверхности частицы льда, k_R^{-1} и k_D^{-1} для реакции перехода льда в гидрат (этап II) и диффузии газа/воды через слой гидрата (этап III) соответственно. Таким образом, можно записать:

$$\omega_S = k_S \ln \frac{f}{f_d} \quad \omega_V = \frac{k_R k_D}{k_R + k_D} \ln \frac{f}{f_d}$$

Решение общей модели можно получить только численно. Однако на этапах I и II, по крайней мере, в начале реакции гидратообразования при условии $k_D \gg k_R$, обе величины ω_S и ω_V , можно считать постоянными, а уравнение 3.1 можно интегрировать аналитически. Данное асимптотическое решение при $k_D \rightarrow \infty$ было получено и обсуждено в [165]. Оно принимает следующий вид:

$$(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - A(1 - e^{-\omega_S t}) - Bt$$

где $A = \frac{\delta_0}{r_{i0}} - \frac{B}{\omega_S}$, $B = \frac{\omega_R}{r_{i0} \rho_i}$, ω_R – скорость образования гидратов изо льда на II этапе ($\omega_R = \omega_V$ при $k_D \rightarrow \infty$).

Используя уравнение 3.2 нами были рассчитаны степени перехода льда в гидрат природного газа в дисперсном льду (α). Значения параметров δ_0 , ω_S , ω_R для расчета степени перехода льда в гидрат взяты из работы [73]. Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными представлены на рисунке 3.10.

Из представленных данных видно, что в пределах погрешности наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных для гидратов природного газа, полученных в дисперсном льду без добавления стабилизатора. Для образца гидрата природного газа, полученного в дисперсном

льду с добавлением 5 мас. % Н17, наблюдается небольшое отклонение экспериментальных данных от теоретической кривой. Данное отклонение, по-видимому, связано с ограничениями используемой кинетической модели, описанные авторами [73], связанные с изменением морфологии образца на поздних стадиях гидратообразования. Таким образом, кинетическая модель образования гидратов в частицах льда, предложенная в работе [73], может быть использована для описания начального этапа (до α не более 60%) кинетики образования гидратов природного газа, как в обычном дисперсном льду, так и в дисперсном льду, полученном с добавлением гидрофобных частиц диоксида кремния.

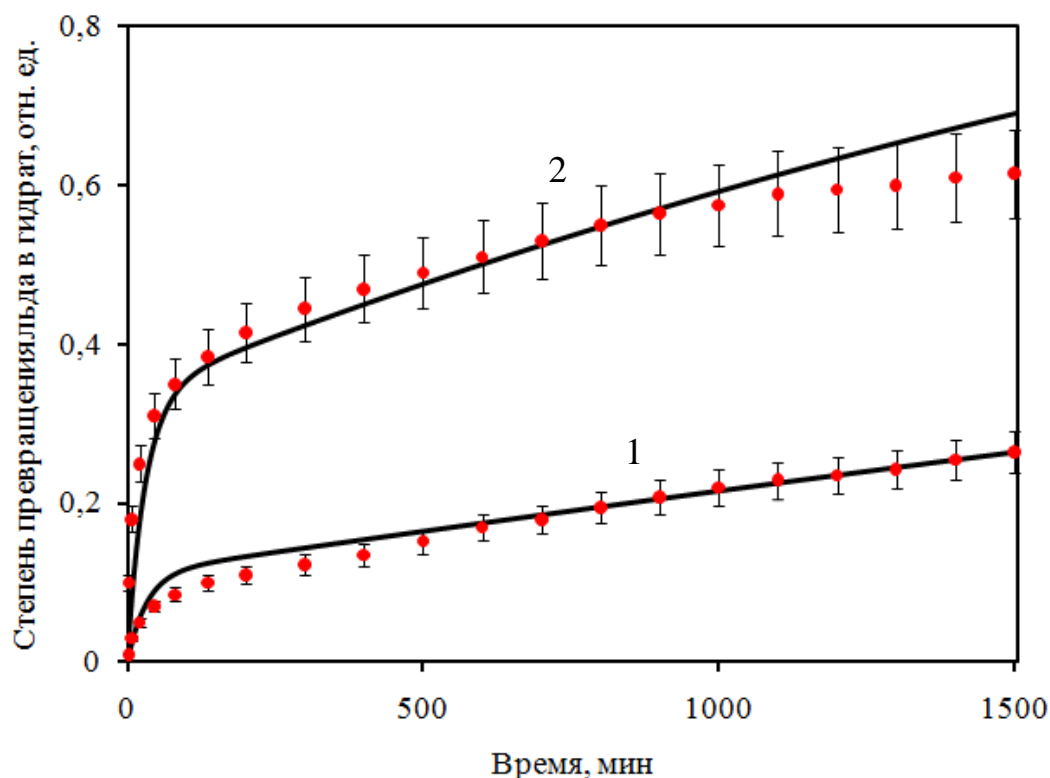


Рис. 3.10 Экспериментальные данные (точки) и теоретические оценки (сплошная линия) зависимости степени превращения льда в гидрат природного газа, полученные в дисперсном льду, измельченным без добавления стабилизатора (1) и с добавлением 5 мас. % Н17 (2)

Рассмотрим влияние способа получения дисперсного льда (замораживание “сухой воды” либо механическое измельчение льда) на размер полученных частиц льда и кинетику превращения льда в гидрат. Согласно данным, представленным в

таблице 3.2, средний размер частиц дисперсного льда, полученного измельчением с добавкой 5 мас. % R202, составлял 175 мкм. Замороженная “сухая вода” с таким же содержанием R202 представляла собой в основном смерзшуюся массу льда (табл. 2.2). В результате время полупревращения льда в гидрат было в несколько раз меньше в дисперсном льду по сравнению с замороженной “сухой водой”, содержащей 5 мас. % стабилизатора. Увеличение содержания R202 в “сухой воде” до 10 мас. % привело к росту дисперсности замороженной “сухой воды” (массовая доля сыпучей фракции возросла почти в пять раз по сравнению с замороженной “сухой водой”, содержащей 5 мас. % R202, табл. 2.2). В тоже время, средний размер частиц дисперсного льда изменился не существенно при увеличении содержания R202 до 10 мас. % (табл. 3.2). В результате этого при концентрации стабилизатора в образце 10 мас. % время полупревращения льда в гидрат для замороженной “сухой воды” было меньшим, чем для дисперсного льда.

Оценим влияние типа стабилизатора, R202 и H17, на время полупревращения дисперсного льда в гидрат. Из полученных данных следует, что время полупревращения льда в гидрат заметно ниже в замороженной “сухой воде” и в дисперсном льду, для получения которых использовался H17, по сравнению с “сухой водой” и дисперсным льдом, стабилизированных R202 (табл. 3.4). Возможно, это как то связано с большей удельной поверхностью H17 по сравнению с R202, однако природа такой связи осталась нами не выясненной.

Таким образом, было показано, что время полупревращения льда в гидрат уменьшалось при увеличении в нем содержания диоксида кремния. Так при возрастании содержания диоксида кремния с 3-5 до 15 мас. % время полупревращения льда в гидрат уменьшилось более чем в 7-15 раз в зависимости от типа диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды”. Установлено, что использование дисперсного льда, полученного измельчением обычного льда с добавкой диоксида кремния, позволяет на порядок уменьшить время полупревращения льда в гидрат природного газа по сравнению со льдом, измельченным без такой добавки. Показано, что при одинаковых условиях

диспергирования воды и измельчения льда, время полупревращения дисперсного льда в гидрат природного газа в несколько раз меньше в дисперсном льду по сравнению с замороженной “сухой водой” при содержании стабилизатора в исследуемых образцах 5 мас. %. При содержании стабилизатора 10 мас. % время полупревращения льда в гидрат будет меньше в замороженной “сухой воде”. Также было показано, что тип стабилизатора, используемого при измельчении льда, влияет на скорость образования гидрата в полученном дисперсном льду. Так время полупревращения в гидрат для дисперсного льда, стабилизированного N17 (удельная поверхность 150 м²/г), было в три раза меньше, чем для дисперсного льда, стабилизированного R202 (удельная поверхность 100 м²/г), при одинаковом содержании стабилизатора (5 мас. %).

3.3 Кинетика диссоциации газовых гидратов в водных средах стабилизированных диоксидом кремния при температуре ниже 0°C [154,155]

Диссоциация гидратов пропана, содержащих остаточный лед

На рисунке 3.11 приведены кривые нагревания образцов гидратов пропана с содержанием стабилизатора в исходной “сухой воде” 5 и 10 мас. %. Образцы получены в замороженной “сухой воде” и содержали остаточный лед. Степень превращения льда в гидрат 60% и 85% для замороженной “сухой воды” с содержанием R202 5 и 10 мас. % соответственно. После получения их охладили в реакторе до температуры -21°C. Чтобы избежать конденсации пропана при охлаждении образцов, давление газа в реакторе перед началом охлаждения понизили до 200 кПа. При температуре -21°C давление в реакторе еще раз понизили до 75 кПа, что выше равновесного давления диссоциации гидрата пропана на лед и газ при данной температуре на 20 кПа [4,8]. После стабилизации давления и температуры реактор изохорно нагревали со скоростью примерно 0,02°C/мин.

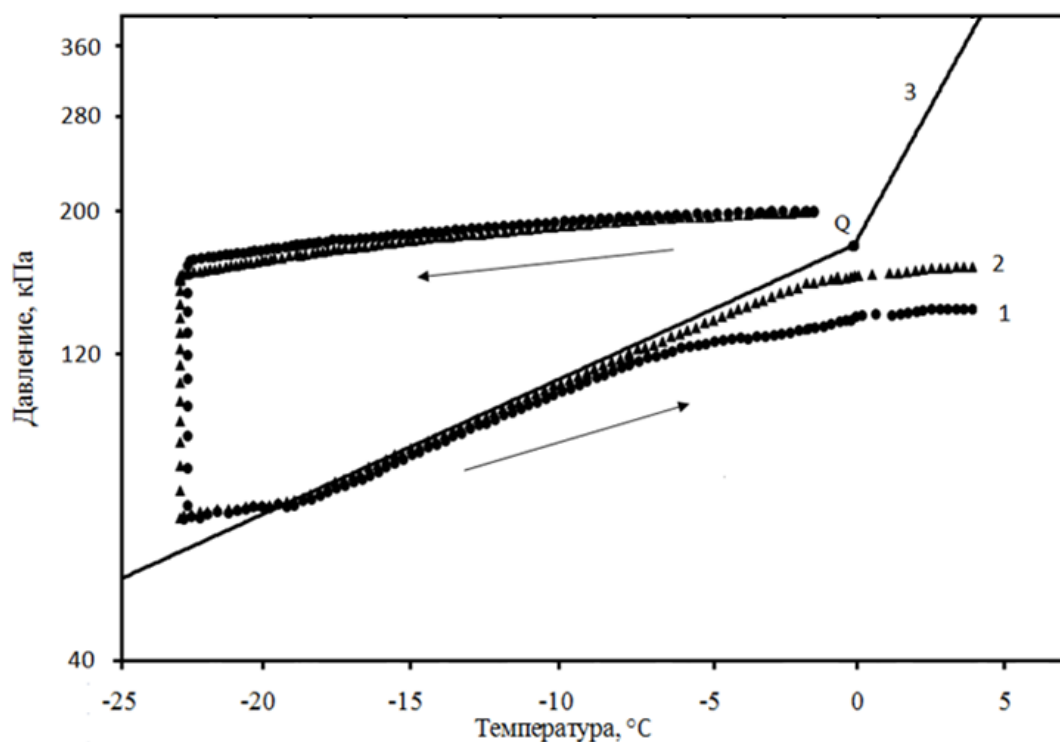


Рис. 3.11 Изменение давления в реакторе при изохорном нагревании образцов гидрата пропана, содержащих остаточный лед. 1 – содержание R202 в “сухой воде” 5 мас. % ($\alpha = 60\%$); 2 – содержание R202 10 мас. % ($\alpha = 85\%$); 3 – равновесные условия образования объемных гидратов пропана [4,8]; Q – квадрупольная точка равновесия вода–лед–гидрат–газ

Как следует из полученных данных (рис. 3.11), в интервале температур от -23°C до -18°C до пересечения кривой нагревания с линией равновесия лед–гидрат–газ изменение давления в реакторе отвечало поведению давления газа при его нагревании. При дальнейшем повышении температуры до -6°C для образцов с содержанием стабилизатора 5 мас. % и до -3°C для образцов с содержанием стабилизатора 10 мас. % давление в реакторе принимало значения близкие к давлению равновесия лед–гидрат–газ. Это свидетельствует о диссоциации гидрата на лед и газ при нагревании образцов выше температуры -18°C . В интервале температур от -6°C до 3°C для образцов с содержанием R202 5 мас. % и -3°C до 3°C для образцов с содержанием R202 10 мас. % снова наблюдали, что изменение давления в реакторе отвечает поведению давления газа при его нагревании. Это указывает на то, что гидраты полностью диссоциировали на лед и газ еще при

температуре ниже 0°C , а значит известный эффект самоконсервации отсутствовал для гидратов пропана, полученных в “сухой воде”. Ранее было показано, что эффект самоконсервации отсутствует для объемных гидратов пропана [166,167].

На рисунке 3.12 показано изменение давления в реакторе, а также термограмма для гидратов пропана, содержащих остаточный лед, при переходе в область неравновесных состояний в результате понижения давления со средней скоростью 15 кПа/мин при постоянной внешней температуре $-5,3^{\circ}\text{C}$. Скорость понижения давления регулировали при помощи игольчатого вентиля, выпуская газ из реактора. Температуре $-5,3^{\circ}\text{C}$ отвечает давлению равновесия лед–гидрат пропана–газ, равное примерно 135 кПа [4,8] (рис. 3.12, кривая 3). При уменьшении давления в реакторе до 110 кПа на термограмме образца гидратов пропана появляется эндотермический пик, что объясняется началом диссоциации гидратов. После перекрытия вентиля выпуска газа из реактора давление вначале повысилось, а затем оставалось постоянным, но ниже давления равновесия лед–гидрат–газ в течение последующих 10 ч изотермической выдержки. Такой характер поведения давления в реакторе можно объяснить либо прекращением диссоциации гидратов в результате их самоконсервации, либо отсутствием гидратов в реакторе в результате их полной диссоциации. Для уточнения, какой из двух факторов определял такой характер поведения давления в системе, реактор нагрели со скоростью $0,5^{\circ}\text{C/мин}$ до температуры 3°C . При нагревании лед расплавился, о чем свидетельствовало появление эндотермического пика на термограмме образца в районе 0°C . Однако дополнительное количество пропана в газовой фазе, которое могло бы появиться при диссоциации гидратов, не было зафиксировано. Увеличение давления соответствовало росту давления газа в реакторе при нагревании.

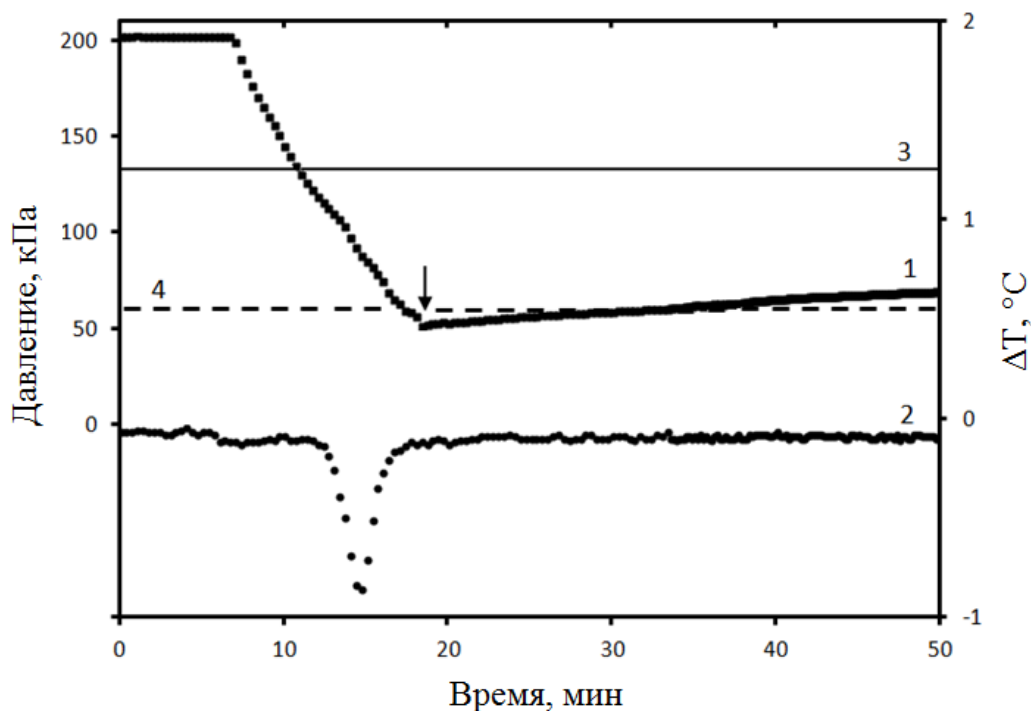


Рис. 3.12 Изменение давления в реакторе и термограмма образца гидратов пропана, содержащих остаточный лед ($\alpha = 85\%$), при изотермическом понижении давления при $-5,3^\circ\text{C}$, последующей изотермической выдержке образца и его изохорном нагревании со скоростью $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. 1 – давление; 2 – ΔT ; 3 – равновесное давление диссоциации гидрата пропана на лед и газ при $-5,3^\circ\text{C}$ (135 кПа); 4 – давление диссоциации гидратов пропана на переохлажденную воду и газ при $-5,3^\circ\text{C}$ (60 кПа). Стрелкой отмечен момент окончания выпуска газа из реактора. Содержание R202 в образце 10 мас. %

Таким образом, как и в случае с нагреванием (рис. 3.11), гидраты пропана, полученные в “сухой воде” и содержащие остаточный лед, при переходе в область неравновесных состояний в результате понижения давления при температуре ниже 0°C полностью диссоциировали на лед и газ.

Диссоциация гидратов пропана, содержащих остаточную переохлажденную воду

На рисунке 3.13 приведена кривая изохорного нагревания образца гидратов пропана, содержащего при температуре ниже 0°C остаточную воду в форме переохлажденной воды. Нагреванию образца предшествовало его охлаждение. Температура образца в реакторе перед охлаждением была 1°C , а давление

250 кПа. При этих условиях образец выдерживался 3 ч. Затем реактор охладили со скоростью $0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры -6°C , после чего давление понизили до 50 кПа, откачав часть газа из реактора. Таким образом, система оказалась в неравновесных условиях, когда давление в реакторе было ниже равновесного давления диссоциации гидратов на лед и газ, но в тоже время оно оставалось выше давления метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ. Здесь следует отметить, что при переходе гидратов в рассматриваемые неравновесные условия их диссоциация на лед и газ ниже давления равновесия лед–гидрат–газ нами не зафиксирована.

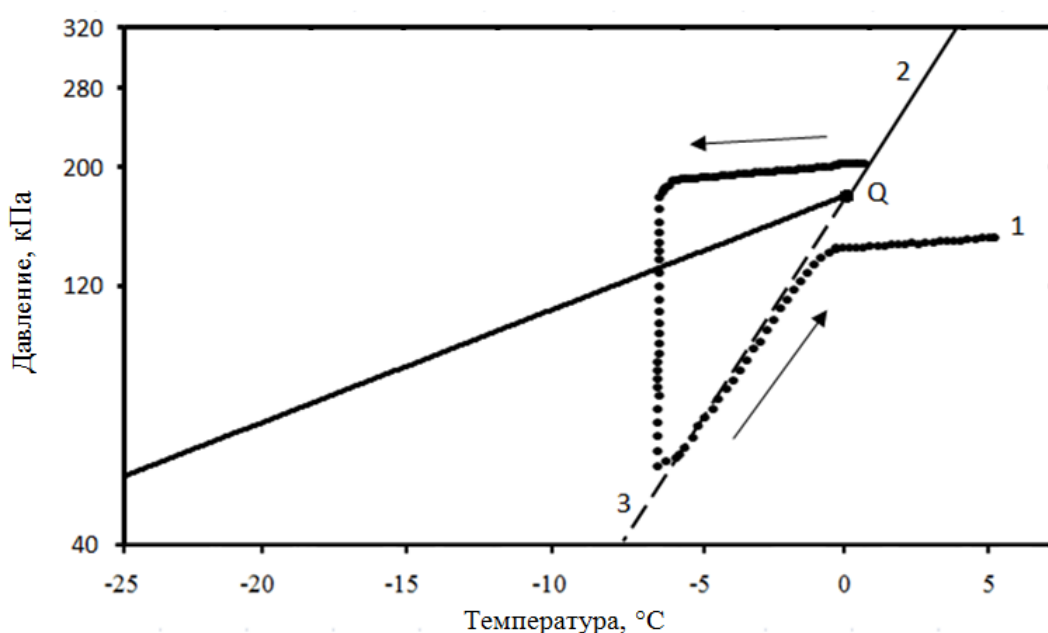


Рис. 3.13 Изменение давления в реакторе при изохорном охлаждении образца гидрата пропана, содержащего остаточную воду, последующем понижении давления в реакторе и изохорном нагревании образца. 1 – гидраты пропана, полученные в “сухой воде” с содержанием стабилизатора 10 мас. % и содержащие остаточную воду ($\alpha = 85\%$) в форме жидкости. 2 – равновесные условия диссоциации объемных гидратов пропана [4,8]. 3 – метастабильное равновесие переохлажденная вода–гидрат–газ [128]

Во время охлаждения и при понижении давления в реакторе по термограммам контролировали фазовое состояние остаточной воды в образце гидратов пропана. Появление на термограмме экзотермического пика

свидетельствовало о кристаллизации переохлажденной воды. Если в образцах происходила кристаллизация переохлажденной воды при охлаждении или откачке газа из реактора, то такие образцы в дальнейшем рассмотрении не участвовали. На рисунке 3.13 представлены данные для образца гидратов с содержанием стабилизатора 10 мас. %. В образцах гидратов с содержанием стабилизатора 5 мас. % переохлажденная вода всегда замерзала при изотермическом понижении давления в реакторе. Очевидно растворенный газ, выделяющийся из воды при понижении давления, вызывал ее кристаллизацию.

Индукционный период кристаллизации переохлажденной воды в образцах гидратов с содержанием стабилизатора 10 мас. %, охлажденных до -6°C , составлял от нескольких часов до десятков часов. При этой температуре остаточная переохлажденная вода в таких образцах гидратов не замерзала также и при понижении давления в реакторе. Это позволило рассмотреть диссоциацию гидратов пропана, полученных в “сухой воде” с содержанием стабилизатора 10 мас. % и содержащих остаточную воду в форме переохлажденной жидкости. Для диссоциации гидратов их изохорно нагревали со скоростью $0,02^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в термобарической области, ограниченной кривыми равновесия лед–гидрат–газ и метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ (рис. 3.13).

Из представленных на рисунке 3.13 данных следует, что в интервале температур от -5°C до -1°C кривая изохорного нагревания образца гидратов пропана (кривая 1), содержащих остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, совпадает с кривой метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ (кривая 3). При дальнейшем нагревании образца и повышении его температуры до 5°C поведение давления в реакторе соответствовало изменению давления при нагревании газа в реакторе. Таким образом, в анализируемом эксперименте диссоциация гидратов пропана происходила в интервале температур от -5°C до -1°C , при этом гидраты диссоциировали на переохлажденную жидкую воду и газ.

На рисунке 3.14 приведены результаты изменения давления в реакторе, а также термограмма для образца гидратов пропана при переходе в область

неравновесных состояний гидратов пропана в результате изотермического понижения давления с 200 до 40 кПа со скоростью 15 кПа/мин при постоянной внешней температуре $-5,3^{\circ}\text{C}$. Исследуемые образцы гидратов содержали остаточную воду в форме переохлажденной жидкости. При данной температуре давление 40 кПа не только ниже давления равновесия лед–гидрат–газ (135 кПа [4,8]), оно также ниже давления метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ (60 кПа [128]). При снижении давления температура образца оставалась постоянной вплоть до достижения величины давления 60 кПа. Сразу ниже этого давления на термограмме образца фиксировалось появление эндотермического пика, свидетельствующее о начале диссоциации гидратов. После прекращения откачки газа из реактора (отмечено стрелкой на рисунке 3.14), давление в реакторе увеличилось, достигнув значения давления метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ (60 кПа) через 4 ч изотермической выдержки при $-5,3^{\circ}\text{C}$ (на рисунке 3.14 не показано). Таким образом, образец гидрата, содержащий включения остаточной переохлажденной воды, диссоциировал на переохлажденную воду и газ при понижении давления только после пересечения линии метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ. Продуктами диссоциации были переохлажденная вода и газ.

Таким образом, было показано, что ниже температуры плавления льда механизм диссоциации газовых гидратов зависит от фазового состояния остаточной воды. При наличии включений остаточной воды в виде льда гидраты диссоциируют на лед и газ. Гидрат пропана, полученный в “сухой воде” и содержащий включения остаточной воды в переохлажденном состоянии ниже 0°C (но не содержащий лед), сохранял устойчивость при давлении ниже давления диссоциации гидрата на лед и газ, но выше давления диссоциации на переохлажденную воду и газ. Однако гидрат диссоциировал на переохлажденную воду и газ при давлении ниже давления метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ. При этом переохлажденная вода могла находиться в состоянии метастабильного равновесия с газовыми гидратами без их диссоциации и кристаллизации (образование льда) переохлажденной воды.

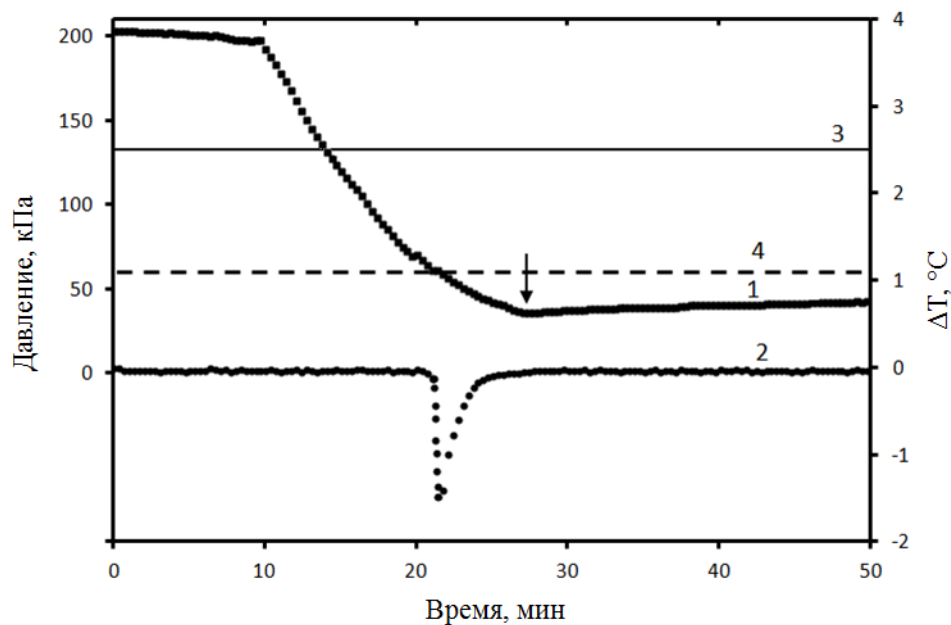


Рис. 3.14 Изменение давления в реакторе и термограмма образца гидратов пропана, содержащих остаточную воду ($\alpha = 85\%$) при изотермическом понижении давления и последующей выдержке образца. $T = -5,3^\circ\text{C}$.

Содержание R202 в образце 10 мас. %. 1 – давление; 2 – ΔT ; 3 – равновесное давление диссоциации гидрата пропана на лед и газ при $-5,3^\circ\text{C}$ (135 кПа); 4 – давление диссоциации гидратов пропана на переохлажденную воду и газ при $-5,3^\circ\text{C}$ (60 кПа). Стрелкой отмечен момент окончания откачки газа из реактора

Диссоциация гидратов метана, содержащих остаточный лед

На рисунке. 3.15 показано изменение давления в реакторе (кривая 1), а также приведена кривая ТА (кривая 2) для образцов гидратов метана, содержащих остаточный лед, при переходе системы в неравновесное состояние в результате понижения давления при -5°C и последующей изотермической выдержке образцов в изохорных условиях. При уменьшении давления в реакторе до значения, примерно равного давлению равновесия лед–гидрат–газ (2180 кПа [8], кривая 3), на кривой ТА гидратов появляется эндотермический пик, свидетельствующий о диссоциации гидратов. Поскольку диссоциация гидратов сопровождается выделением газа из образцов, то после перекрытия вентиля выпуска газа (отмечено на рисунке 3.15 стрелкой) давление в реакторе стало

увеличиваться, достигнув со временем своего равновесного значения. Такой характер поведения давления свидетельствует о том, что образцы гидратов метана, содержащие остаточный лед, диссоциируют на лед и газ при понижении давления сразу ниже равновесного давления диссоциации гидратов метана при данной температуре.

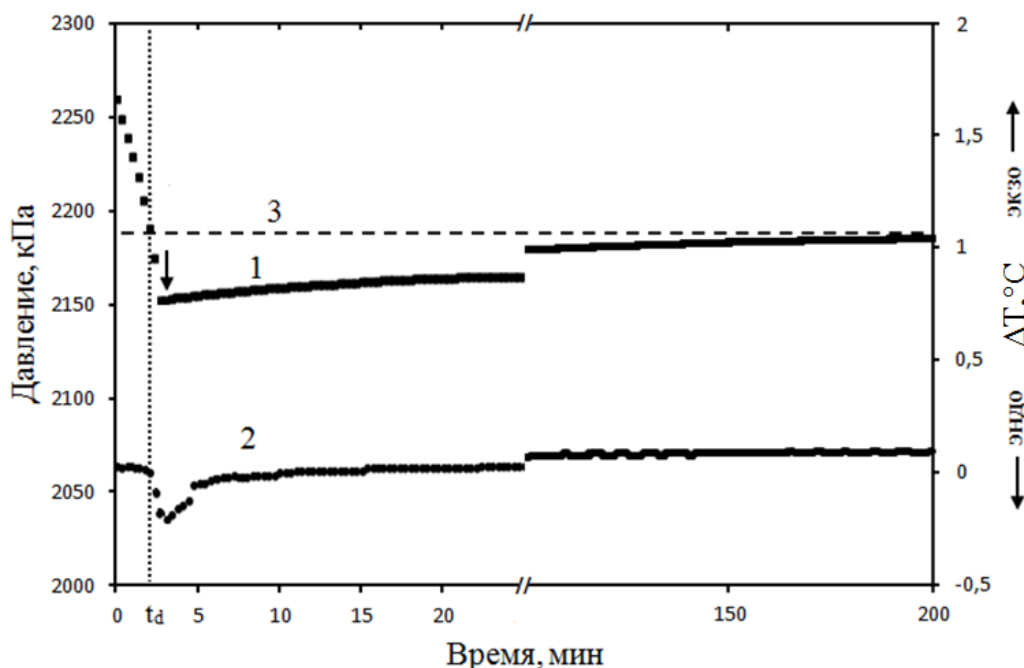


Рис. 3.15 Изменение давления в реакторе и кривая ТА (ΔT) для образца гидратов метана, содержащего остаточный лед, при изотермическом понижении давления и -5°C с последующей изотермической выдержкой в изохорных условиях. 1 – давление, 2 – ΔT ; 3 – равновесное давление диссоциации гидрата метана на лед и газ при -5°C (2180 кПа [8]). t_d – начало диссоциации гидратов, стрелкой отмечен момент перекрытия вентиля выпуска газа из реактора

Диссоциация гидратов метана, содержащих остаточную переохлажденную воду

Результаты поведения образцов гидратов метана, содержащих остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, при переходе гидратов в область неравновесных состояний отражены на рисунке 3.16. Переходу системы в неравновесное состояние предшествовало изохорное охлаждение полученных образцов гидратов метана ниже 0°C , после чего давление в реакторе было

уменьшено ниже равновесного давления сосуществования трех фаз лед–гидрат–газ. При этом фазовое состояние остаточной воды в образцах (переохлажденная жидкость или лед) контролировали по виду кривых ТА. Отсутствие пиков на этих кривых указывало на неизменность фазового состава образцов гидратов. Однако при температурах ниже -8°C в момент понижения давления, но еще в области стабильности гидратов метана, на кривых ТА появлялся экзотермический пик, свидетельствующий о замерзании переохлажденной воды. Замерзание переохлажденной воды, вероятно, было связано с так называемой динамической кристаллизацией, вызываемой выделением растворенного газа из жидкости при понижении давления [133]. В этом случае дальнейшее поведение гидратов ниже давления равновесия лед–гидрат–газ не отличалось от того, что представлено на рисунке 3.16.

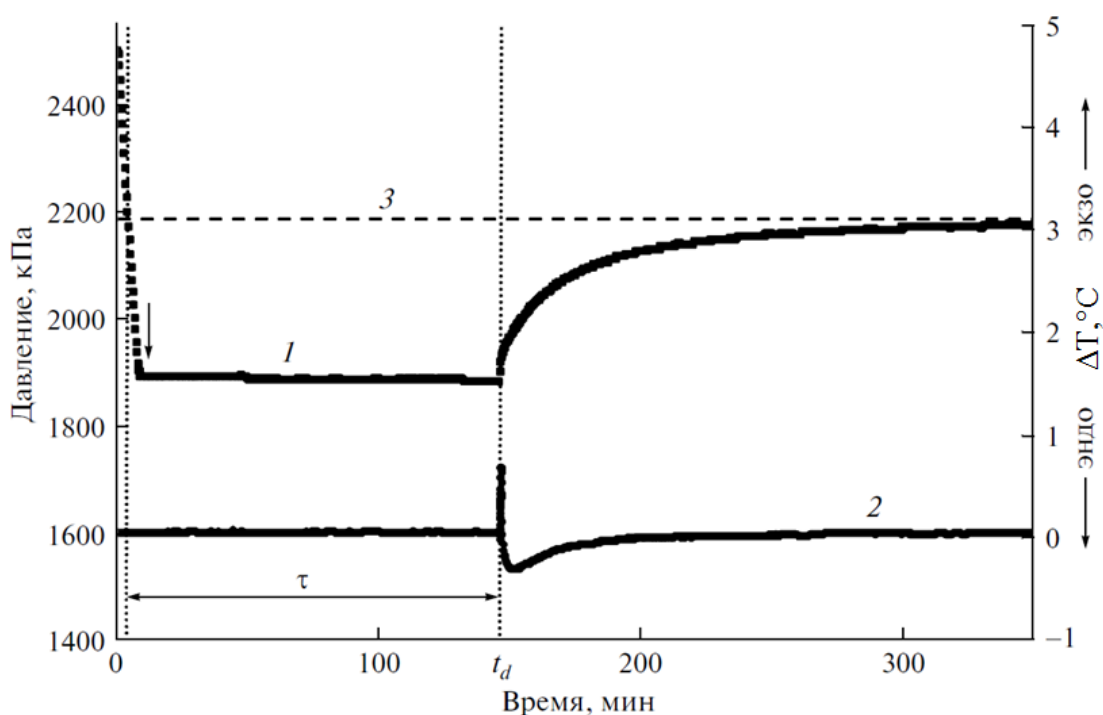


Рис. 3.16 Изменение давления в реакторе и кривая ТА (ΔT) для образца гидратов метана, содержащего остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, при изотермическом понижении давления и -5°C с последующей изотермической выдержкой в изохорных условиях. *1* – давление, *2* – ΔT , *3* – равновесное давление диссоциации гидрата метана на лед и газ при -5°C (2180 кПа [8]). τ – индукционный период диссоциации гидратов метана

В случае, показанном на рисунке 3.16, экзотермический пик появляется на кривой ТА уже после уменьшения давления в системе ниже равновесного давления сосуществования трех фаз лед–гидрат–газ во время изотермической выдержки образцов гидратов. При этом экзотермический пик замерзания воды в наших исследованиях по времени совпадал с эндотермическим пиком диссоциации газовых гидратов на лед и газ. Поэтому мы не можем сделать однозначный вывод о том, вызвана ли диссоциация гидратов замерзанием переохлажденной воды и образованием льда или же диссоциация гидратов и выделение газа способствовали динамической кристаллизации переохлажденной воды. Такая неопределенность требует дальнейшего изучения проблемы, и мы планируем продолжить наши исследования в этом направлении.

Из данных, представленных на рисунке 3.16, следует, что существует индукционный период диссоциации гидратов метана для образцов, не содержащих остаточный лед. Индукционный период диссоциации (τ) определяют как интервал времени с момента перехода гидратов в р–Т (давление–температура) область неравновесных состояний и до начала их диссоциации. В течение индукционного периода гидраты метана существуют в области неравновесных состояний как метастабильная фаза и их устойчивость не связана с эффектом самоконсервации, а обусловлена кинетическими затруднениями прямого твердофазного перехода газового гидрата в лед [130]. В то же время наличие остаточного льда в образцах гидратов приводит к их диссоциации без индукционного периода сразу при уменьшении давления ниже давления равновесия лед–гидрат–газ (рис. 3.15).

Величина индукционного периода может служить мерой устойчивости метастабильных гидратов при данных термобарических условиях вне области их термодинамической стабильности. Оценим влияние на устойчивость метастабильных гидратов метана движущей силы их диссоциации (Δf). По аналогии с движущей силой образования гидратов [8] определим Δf как:

$$\Delta f = 1 - P/P_0$$

Здесь p – экспериментальное давление диссоциации гидрата, p_0 – давление равновесия лед–гидрат–газ при данной температуре.

Результаты измерений индукционного периода диссоциации гидратов метана при -5°C ($p_0 = 2180$ кПа [8]) и разных значениях Δf для образцов гидратов, содержащих остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, приведены в таблице 3.5. Как следует из представленных данных, с увеличением движущей силы индукционный период диссоциации гидратов уменьшается. Для давления 1600 кПа, что соответствует давлению метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ при -5°C [129], величина индукционного периода совпала с промежутком времени, необходимым для того, чтобы давление в системе понизилось от значения давления равновесия лед–гидрат–газ до давления метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ при выбранной скорости понижения давления (50 кПа/мин).

Таблица 3.5 – Индукционный период диссоциации гидратов метана при температуре -5°C в образцах, полученных в “сухой воде” и содержащих переохлажденную жидкую воду

p , кПа	Δf	Индукционный период τ , мин
2145	0,02	2721
1990	0,09	1626
1880	0,14	138
1795	0,18	34
1685	0,23	20
1600	0,27	12

Проведенные исследования показали, что ниже температуры плавления льда поведение гидратов метана при уменьшении давления ниже давления равновесия лед–гидрат–газ зависит от фазового состояния остаточной воды. При наличии включений остаточной воды в форме льда гидрат метана диссоциирует

на лед и газ сразу при давлении ниже величины давления равновесия трех фаз лед–гидрат–газ.

Гидрат метана, полученный в “сухой воде” и содержащий включения остаточной воды в форме переохлажденной жидкости, при температуре ниже 0°C и ниже давления диссоциации гидрата на лед и газ сохранял устойчивость в неравновесном состоянии как метастабильная фаза. Устойчивость метастабильного гидрата, оцениваемая по величине индукционного периода диссоциации, снижалась по мере увеличения движущей силы диссоциации (уменьшения давления относительно равновесного давления при данной температуре, p/p_0). Минимальное давление, при котором гидраты сохраняли устойчивость в метастабильном состоянии, было большим или равнялось давлению метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ.

3.4 Диссоциация гидратов метана, полученных в “сухой воде” при атмосферном давлении и температуре ниже 0°C [168]

Была исследована диссоциация гидратов метана, полученных в “сухой воде”, содержащей R202 (от 2 до 15 мас. %); R812S (5 мас. %); H17 (5 мас. %). На рисунке 3.17 показаны данные изменения во времени степени диссоциации гидрата метана ΔG при атмосферном давлении и температуре -5°C .

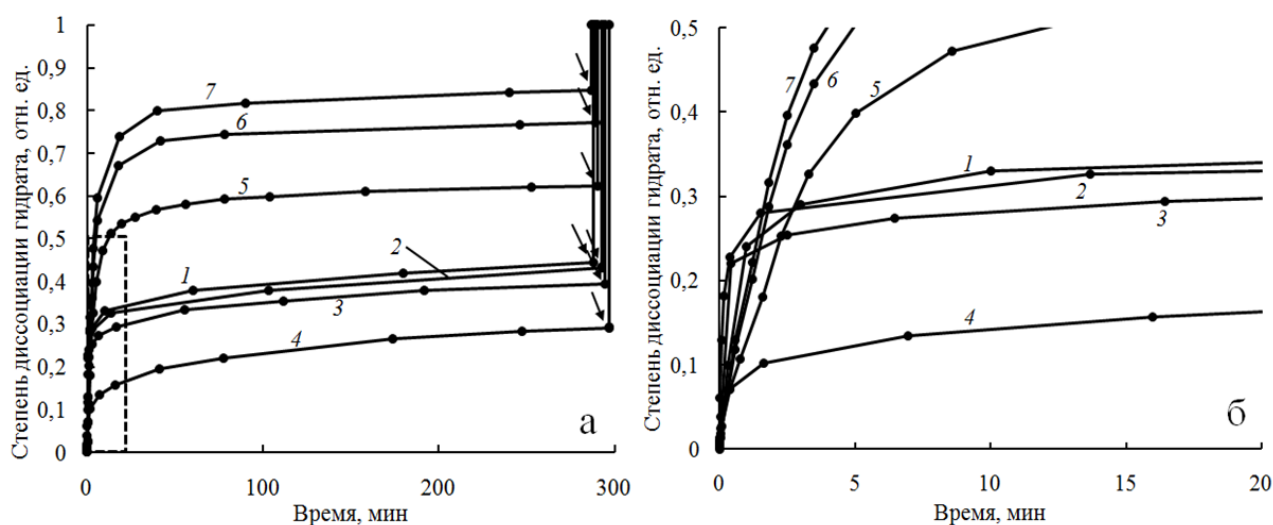


Рис. 3.17 Диссоциация гидратов метана, полученных в “сухой воде”, стабилизированной R202, – (а) и ее начальный этап (б). Температура -5°C ,

атмосферное давление. Содержание R202 в “сухой воде”: 1 – 2 мас. %, 2 – 3 мас. %, 3 - 5 мас. %, 4 - 7 мас. %, 5 - 10 мас. %, 6 - 12 мас. %, 7 - 15 мас. %

В таблице 3.6 приведены рассчитанные на основании полученных данных значения степени диссоциации гидрата ΔG_{end} . Величина ΔG_{end} изменялась слабо (не более чем на 40%) при увеличении содержания R202 в “сухой воде” с 2 до 7 мас. %. Дальнейшее повышение содержания R202 в “сухой воде” с 7 до 15 мас. % приводило к значительному увеличению степени диссоциации гидрата ΔG_{end} (примерно в три раза).

Таблица 3.6 – Степень диссоциации гидрата метана ΔG_{end}

Содержание стабилизатора, мас. %	ΔG_{end}
R202	
2	0,50
3	0,46
5	0,39
7	0,32
10	0,66
12	0,80
15	0,86
H17	
5	0,30
R812S	
5	0,77

Как следует из полученных данных (рис. 3.17 и табл. 3.6), скорость диссоциации гидрата метана ($\Delta G/\Delta t$), полученного в “сухой воде” с содержанием стабилизатора от 2 до 7 мас. %, после начальной быстрой диссоциации не более 30% исходного количества гидрата резко снизилась и в дальнейшем составляла не более $0,003 \text{ мин}^{-1}$ вплоть до нагрева реактора до 0°C . Приведенные факты показывают, что резкое замедление скорости диссоциации гидрата метана после

диссоциации малой его доли при температуре ниже температуры плавления льда и атмосферном давлении, известное для гидратов метана как эффект самоконсервации, наблюдается также для гидратов метана полученных в “сухой воде” с содержанием стабилизатора от 2 до 7 мас. %.

Данные о скорости образования и диссоциации гидратов метана в “сухой воде” показывают, что существует оптимальная концентрация диоксида кремния в “сухой воде”, при которой скорость образования гидратов метана и эффективность их самоконсервации (параметры, от которых во многом зависит эффективность применения “сухой воды” в газогидратных технологиях) являются максимальными. Так, при увеличении концентрации R202 с 2 до 7 мас. % средний размер капель ее водной фазы и время полупревращения воды в гидрат значительно (в два раза и десять раз соответственно) уменьшаются, при этом степень диссоциации гидрата ΔG_{end} уменьшается слабо (не более чем на 40%). Увеличение концентрации R202 с 7 до 15 мас. % приводит к резкому увеличению степени диссоциации гидрата ΔG_{end} (примерно в три раза), при этом время полупревращения ее в гидрат увеличивается незначительно (не более чем на 40%).

Как отмечалось выше, причиной самоконсервации считается образование корки льда на начальном этапе диссоциации гидратов, которая препятствует свободному выделению газа из гидратов [100,101,127]. Плавление льда приводит к резкому увеличению скорости диссоциации оставшихся гидратов [100,127], что также наблюдается и в нашем случае (рис. 3.17).

Были проведены эксперименты, с целью оценки влияния размера частиц гидрата, полученного в “сухой воде”, на их диссоциацию при атмосферном давлении. Для этого были приготовлены гидраты метана в “сухой воде” с содержанием стабилизатора 5, 10, 15 мас. %. Полученные образцы извлекали из реактора в холодильной камере при температуре -5°C сразу после снижения давления до атмосферного. Процедура извлечения гидрата занимала не более 1 мин. За это время диссоциирует лишь небольшая доля исходного гидрата (не более 20%, рис. 3.17б). Последующее выдерживание в течение суток при

атмосферном давлении и температуре -5°C не привело к заметному изменению внешнего вида образцов, извлеченных из реактора.

После извлечения из реактора образец, полученный в “сухой воде” с содержанием стабилизатора 5 мас. %, выглядел в основном как кусок твердого тела (рис. 3.18а), состоящего из спекшихся друг с другом частиц размером от 10 до 150 мкм (рис. 3.19), сопоставимым с размером агрегатов микро-капель дисперсной фазы исходной “сухой воды”. Незначительная часть образца имела вид порошка (рис. 3.18а).



Рис. 3.18 Образцы гидрата метана, полученные в “сухой воде” с содержанием R202 5 мас. % (а) и 15 мас. % (б), сразу после извлечения из реактора. Температура -5°C .

Доля порошка, увеличивалась при увеличении содержания стабилизатора в исходной “сухой воде”, используемой для гидратообразования. Образцы, полученные из “сухой воды” с содержанием стабилизатора 15 мас. %, при извлечении из реактора распадались на отдельные куски (рис. 3.18б), которые при легком встряхивании рассыпались в порошок.

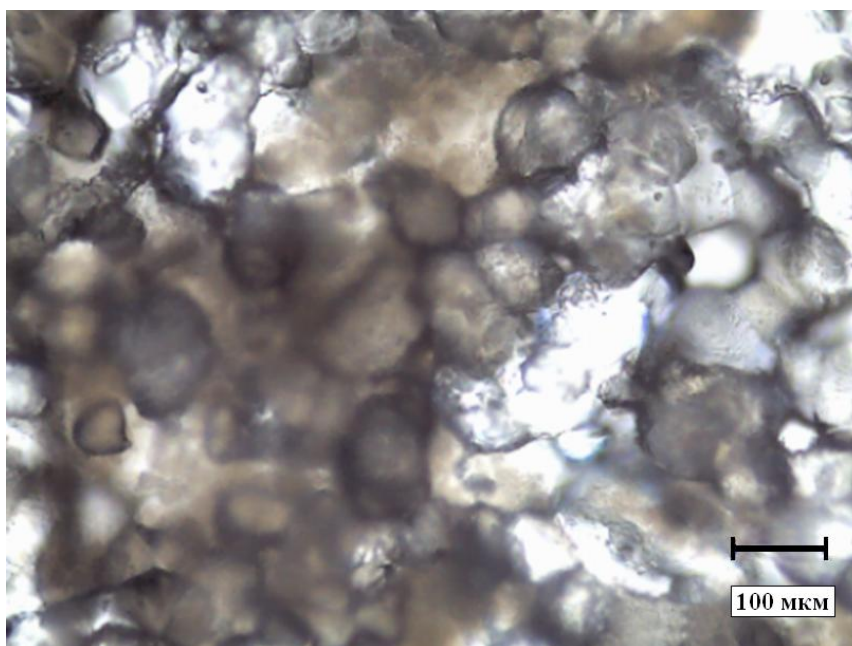


Рис. 3.19 Гидрата метана, полученный в “сухой воде” с содержанием R202 5 мас. % сразу после извлечения из реактора. Температура -5°C

Фракционный состав образцов, определяемый ситовым анализом в первые минуты после извлечения из реактора при -5°C, приведен в таблице 3.7. Массовая доля частиц порошка размером менее 200 мкм в образце, полученном в “сухой воды” с содержанием стабилизатора 5 мас. % не превысила 1%. С увеличением содержания стабилизатора наблюдается значительное увеличение доли этой фракции. Образец, полученный из “сухой воды” с содержанием стабилизатора 15 мас. % состоял преимущественно из частиц размером менее 200 мкм (доля 84%, табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Массовая доля фракций образцов, полученных путем образования гидрата метана в “сухой воде”

Содержание стабилизатора в “сухой воде”, мас.	Массовая доля фракции образцов, %		
	0-200 мкм, мас. %	200-400 мкм, мас. %	> 400 мкм, мас. %
5	1	1	98
10	32	23	45
15	84	11	5

Таким образом, увеличение содержания стабилизатора в “сухой воде” привело к увеличению в составе полученного в ней гидрата метана доли частиц гидрата с низкой эффективностью самоконсервации (частицы размером менее 200 мкм). Этим обусловлено снижение эффективности самоконсервации исходного образца гидрата метана, полученного в “сухой воде”.

С увеличением в два раза удельной поверхности диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды” (R202 и R812S), степень диссоциации гидрата ΔG_{end} при прочих равных условиях увеличилась почти в два раза (табл. 3.6). При этом средний размер капель дисперсной фазы “сухой воды”, согласно полученных нами данных, уменьшился почти в четыре раза (с 16,0 до 3,7 мкм). По-видимому, уменьшение размера капель дисперсной фазы “сухой воды” и, как следствие, уменьшение размера полученных в ней частиц гидратов явились причиной снижения эффективности их самоконсервации.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что аномально низкие скорости диссоциации гидратов газов при температуре ниже 0°C и атмосферном давлении, известные ранее для гидратов метана (эффект самоконсервации), сохраняются также для гидратов метана, полученных в “сухой воде”. При этом увеличение содержания стабилизатора в “сухой воде” приводит к уменьшению эффективности самоконсервации получаемых в ней гидратов метана. Так, при увеличении содержания R202 в “сухой воде” с 7 до 15 мас. % степень диссоциации гидрата ΔG_{end} повышается с 32% до 86%.
2. Впервые показано, что существует оптимальная концентрация диоксида кремния в “сухой воде”, при которой скорость образования гидратов метана и эффективность их самоконсервации являются максимальными. Так, при увеличении концентрации R202 с 2 до 7 мас. % средний размер капель ее водной фазы и время полупревращения воды в гидрат значительно (в два раза и десять раз соответственно) уменьшаются, при этом степень диссоциации гидрата ΔG_{end} уменьшается слабо (не более чем на 40%). Увеличение концентрации R202 с 7 до 15 мас. % приводит к резкому увеличению степени диссоциации гидрата ΔG_{end} (примерно в три раза), при этом время полупревращения ее в гидрат увеличивается незначительно (не более чем на 40%).
3. Показано, что величина удельной поверхности диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды”, значительно влияет на скорость образования в ней газовых гидратов и эффективность их самоконсервации. Так, с увеличением удельной поверхности диоксида кремния в два раза, время полупревращения воды в гидрат метана в “сухой воде”, содержащей 5 мас. % диоксида кремния, уменьшается в десять раз, а степень диссоциации гидрата ΔG_{end} увеличивается почти в два раза.
4. Для гидратов метана и гидратов пропана показано, что при температуре ниже 0°C механизм диссоциации газовых гидратов зависит от фазового состояния остаточной воды. При наличии включений остаточной воды в

виде льда гидраты диссоциируют на лед и газ. Гидраты, содержащие включения остаточной воды в переохлажденном состоянии (т.е. ниже температуры 0°C , но не содержащие лед), сохраняют устойчивость при давлении ниже давления диссоциации гидрата на лед и газ, но выше давления диссоциации на переохлажденную воду и газ. Однако при давлении ниже давления метастабильного равновесия переохлажденная вода–гидрат–газ гидраты диссоциируют на переохлажденную воду и газ. При этом переохлажденная вода может находиться в состоянии метастабильного равновесия с газовыми гидратами без их диссоциации и кристаллизации переохлажденной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sloan, E. D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates / E. D. Sloan // *Nature*. – 2003. – vol. 426. – pp. 353–359.
2. Rehder, G. Methane hydrate pellet transport using the self-preservation effect: A techno-economic analysis / G. Rehder, R. Eckl, M. Elfgem, A. Falenty, R. Hamann, N. Kähler, W. F. Kuhs, H. Osterkamp, C. Windmeier // *Energies*. – 2012. – vol. 5. – No. 7. – pp. 2499–2523.
3. Ribeiro, C. P. Modelling of hydrate formation kinetics: state-of-the-art and future directions / C. P. Ribeiro, P. L. C. Lage // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – vol. 63. – No. 8. – pp. 2007–2034.
4. Истомин, В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.
5. Wang, W. X. Methane storage in dry water gas hydrates / W. X. Wang, C. L. Bray, D. J. Adams, A. I. Cooper // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – vol. 130. – No. 35. – pp. 11608–11609.
6. Поденко, Л. С. Влияние твердых микрочастиц на измельчение льда / Л. С. Поденко, Н. С. Молокитина // Труды десятой международной конференции по мерзлотоведению, Салехард, 2012, С. 423–426.
7. Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н. Шаламов В. В. Способ диспергирования льда. Патент №2473850 РФ, МПК: F25C 5/02, B02C 19/00. Заявитель и патентообладатель ИКЗ СО РАН. №2011125973/13. Заявл. 23.06.2011. Опубл. 27.01.2013. Бюл. №3.
8. Sloan, E. D. Clathrate Hydrates of Natural Gases, third edition / E. D. Sloan, C. A. Koh. – Boca Raton: CRS Press, Taylor & Francis Group, 2008. – 752 p.
9. Davy, H. On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies / H. Davy // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1811. – vol. 101. – pp. 1–36.

10. Hammerschmidt, E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines / E. G. Hammerschmidt // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1934. – vol. 26. – pp. 851–855.
11. Макогон, Ю. Ф. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газов / Ю. Ф. Макогон, Г. А. Саркисянц. – Недра, 1966. – 187 с.
12. Дегтярев, Б. В. Борьба с гидратами при эксплуатации скважин в северных районах / Б. В. Дегтярев, Э. Б. Бухгалтер. – М.: Недра, 1976. – 197 с.
13. Макогон, Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование / Ю. Ф. Макогон. – М.: Недра, 1985. – 232 с.
14. Истомин, В. А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа / В. А. Истомин, В. Г. Квон. — М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 509 с.
15. Makogon, Y. F. A Gas Hydrate Formation in the Gas Saturated Layers under Low Temperature / Y. F. Makogon // *Gas Industry*. – 1965. – No. 5. – pp. 14–15.
16. Johnson, A. H. Global resource potential of gas hydrate – a new calculation / A. H. Johnson // *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011, pp. 1–4.
17. Chong, Z. R. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges / Z. R. Chong, S. H. B. Yang, P. Babu, P. Linga, X.-S. Li // *Applied Energy*. – 2016. – vol. 162. – pp. 1633–1652.
18. Buffett, B. Global inventory of methane clathrate: Sensitivity to changes in environmental conditions / B. Buffett, D. Archer // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – vol. 227. – pp. 185–199.
19. Klauda, J. Global distribution of methane hydrates in ocean sediment / J. Klauda, S. Sandler // *Energy Fuels*. – 2005. – vol. 19. – No. 2. – pp. 459–470.
20. Makogon, Yu. F. Natural gas hydrates – A promising source of energy / Yu. F. Makogon // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2010. – vol. 2. – pp. 49–59.
21. Boswell, R. Current perspectives on gas hydrate resources / R. Boswell, T. Collet // *Energy Environmental Science*. – 2011. – vol. 4. – pp. 1206–1215.

22. Archer, D. Methane hydrate stability and anthropogenic climate change / D. Archer // *Biogeosciences*. – 2007. – vol. 4. – pp. 521–544.
23. Ruppel, C. D. Methane Hydrates and Contemporary Climate Change / C. D. Ruppel // *Nature Education Knowledge*. – 2011. – vol. 3. – No. 10. – P. 29.
24. Hunter, S. Sensitivity of the global submarine hydrate inventory to scenarios of future climate change / S. Hunter, D. Goldobin, A. Haywood, A. Ridgwell, J. Rees // *Earth Planetary Science Letters*. – 2013. – vol. 367. – pp. 105–115.
25. Kretschmer, K. Modeling the fate of methane hydrates under global warming / K. Kretschmer, A. Biastoch, L. Rüpke, E. Burwicz // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2015. – vol. 29. – pp. 610–625.
26. Якушев, В. С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне / В. С. Якушев. – М.: ВНИИГАЗ, 2009. – 192 с.
27. Федосеев, С. М. Реликтовые газовые гидраты как возможный источник загазованности подземных горных выработок криолитозоны / С. М. Федосеев // *Наука и Образование*. – 2014. – №1. – С. 40–45.
28. Лейбман, М. О. Новый природный феномен в зоне вечной мерзлоты / М. О. Лейбман, А. И. Кизяков // *Природа*. – 2016. – №2. – С. 15–24.
29. Аржанов М. М. Влияние региональных климатических изменений на устойчивость реликтовых газовых гидратов / М. М. Аржанов, И. И. Мохов, С. Н. Денисов // *Доклады Академии наук*. – 2016. – Т. 468. – №5. – С. 572–574.
30. Gudmundsson, J. S. Hydrate non-pipeline technology / J. S. Gudmundsson, M. Mork, O. F. Graff // *Proceedings 4-th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, 2002*, vol. 2, pp. 997–1002.
31. Graff, O. F. Long distance transport of natural gas hydrate to Japan / O. F. Graff, J. S. Gudmundsson, N. Masuyama, T. Nishii, P. Rushfeldt, K. Sanden // *Proceedings 5-th International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005*, vol. 4, pp. 1137–1142.
32. Ota, S. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas – III - Safety measures and conceptual design of natural gas hydrate pellet carrier / S. Ota, H. Uetani,

H. Kawano // Proceedings 4-th International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japan, 2002, vol. 2, pp. 991–996.

33. Nakajima, Y. Use of hydrate pellets for transportation of natural gas—II—Proposition of natural gas transportation in form of hydrate pellets / Y. Nakajima, T. Takaoki, K. Ohgaki, S. Ota // American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry. – 2002. – P. 987–990.

34. Watanabe, S. Demonstration Project of NGH Land Transportation System / S. Watanabe, S. Takahashi, H. Mizubayashi, S. Murata¹, H. Murakami // Proceedings 6-th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, Canada, 2008, pp. 1–8.

35. Horiguchi, K. Completion of natural gas hydrate (NGH) overland transportation demonstration project / K. Horiguchi, S. Watanabe, H. Moriya, S. Nakai, A. Yoshimitsu, A. Taoda // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, UK, 2011, Paper No. P5.053.

36. Kang, H. J. A concept study for cost effective NGH mid-stream supply chain establishing strategies / H. J. Kang, Y. Yang, M. S. Ki, M. S. Shin, J. Choi, J.-H. Cha, D. Lee // Ocean Engineering. – 2016. – vol. 113. – pp. 162-173.

37. Koh, C. A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates / C. A. Koh // Chemical Society Reviews. – 2002. – vol. 31. – pp. 157–167.

38. Семенов, М. Е. Влияние фазового состояния и состава одного из компонентов на морфологию синтетических гидратов природного газа / М. Е. Семенов, Е. Ю. Шиц // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – №7. – С. 96–101.

39. Бык, С. Ш. Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина. – М.: Химия, 1980. – 296 с.

40. Claussen, W. F. Suggested structures of water in inert gas hydrates / W. F. Claussen // Journal of Chemical Physics. – 1951. – vol. 19. – pp. 259–260.

41. Claussen, W. F. A second water structure for inert gas hydrates / W. F. Claussen // Journal of Chemical Physics. – 1951. – vol. 19. – pp. 1425–1426.

42. Pauling, L. The structure of chlorine hydrate / L. Pauling, R.E. Marsh // Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America. – 1952. – vol. 38. – pp. 112–118.

43. Stackelberg, M. V. Feste Gas hydrate II. Structur und Raumchemie / M. V. Stackelberg, H. R. Miller // *Zeitschrift für Elektrochemie*. – 1954. – vol. 58. – №1. – pp. 25–39.
44. Ripmeester, J. A. A new clathrate hydrate structure / J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell // *Nature*. – 1987. – vol. 325. – pp. 135–136.
45. Макогон, Ю. Ф. Гидраты природных газов / Ю. Ф. Макогон. – М.: Недра, 1974. – 208 с.
46. Tajima, H. Energy consumption estimation for greenhouse gas separation processes by clathrate hydrate formation / H. Tajima, A. Yamasaki, F. Kiyono // *Energy*. – 2004. – vol. 29. – pp. 1713–1729.
47. Eslamimanesh, A. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies / A. Eslamimanesh, A. H. Mohammadi, D. Richon, P. Naidoo, D. Ramjugernath // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2012. – vol. 46. – pp. 62–71.
48. Babu, P. A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture / P. Babu, P. Linga, R. Kumar, P. Englezos // *Energy*. – 2015. – vol. 85. – pp. 261–279.
49. Gudmundsson, J. S. Storage of natural gas as frozen hydrate / J. S. Gudmundsson, M. Parlaktuna, A. Khokhar // *SPE Production and Facilities*. – 1994. – vol. 9. – pp. 69–73.
50. Gudmundsson, J.S. Method for Production of Gas. Hydrates for Transportation and Storage. U.S. Patent 5,536,893A, 16 July 1996.
51. Masoudi, R. Gas hydrate production technology for natural gas storage and transportation and CO₂ sequestration / R. Masoudi, B. Tohidi // *Proceedings of the SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manamah, Bahrain, 2005*, pp. 1–7.
52. Hao, W. Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes / W. Hao, J. Wang, S. Fan, W. Hao // *Energy Conversion Management*. – 2008. – vol. 49. – pp. 2546–2553.
53. Kumar, R. Structure and kinetics of gas hydrates from methane/ethane/propane mixtures relevant to the design of natural gas hydrate storage and transport facilities / R.

- Kumar, P. Linga, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, P. Englezos // American Institute of Chemical Engineering Journal. – 2008. – vol. 54. – pp. 2132–2144.
54. Mori, Y. H. Recent advances in hydrate-based technologies for natural gas storage – A review / Y. H. Mori // Journal of Chemical Industry and Engineering. – 2003. – vol. 54. – pp. 1–17.
55. Yang, M. CO₂ Hydrate formation and dissociation in cooled porous media: A potential technology for CO₂ capture and storage / M. Yang, Y. Song, L. Jiang, N. Zhu, Y. Liu, Y. Zhao, B. Dou, Q. Li // Environmental Science and Technology. – 2013. – vol. 47. – pp. 9739–9746.
56. Park, S. Hydrate-based pre-combustion capture of carbon dioxide in the presence of a thermodynamic promoter and porous silica gels / S. Park, S. Lee, Y. Lee, Y. Seo // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2013. – vol. 14. – pp. 193–199.
57. Linga, P. The Clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide / P. Linga, R. Kumar, P. Englezos // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – vol. 149. – pp. 625–629.
58. Sun, C. Y. Progress in Research of Gas Hydrate / C. Y. Sun, W. Z. Li, X. Yang, F. G. Li, Q. Yuan, L. A. Mu, J. Chen, B. Liu, G. J. Chen // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2011. – vol. 19. – pp. 151–162
59. Lang, X. M. Intensification of methane and hydrogen storage in clathrate hydrate and future prospect / X. M. Lang, S. S. Fan, Y. H. Wang // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2010. – vol. 19. – No. 3. – pp. 203–209.
60. Mandal, A. Effect of the promoter on gas hydrate formation and dissociation / A. Mandal, S. Laik // Energy and Fuels. – 2008. – vol. 22. – No. 4. – pp. 2527–2532.
61. Karaaslan, U. Surfactants as hydrate promoters? / U. Karaaslan, M. Parlaktuna // Energy and Fuels. – 2008. – vol. 14. – No. 5. – pp. 1103–1107.
62. Sun, Z. G. Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters / Z. G. Sun, R. Z. Wang, R. S. Ma, K. H. Guo, S. S. Fan // Energy Conversion and Management. – 2003. – vol. 44. – No. 17. – pp. 2733–2742.

63. Kumar, A. Role of Surfactants in Promoting Gas Hydrate Formation / A. Kumar, G. Bhattacharjee, B. D. Kulkarni, R. Kumar // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2015. – vol. 54. – No. 49. – pp. 12217–12232.
64. Lin, W. Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate / W. Lin, G. J. Chen, C. Y. Sun, X. Q. Guo, Z. K. Wu, M. Y. Liang, L. T. Chen, L. Y. Yang // *Chemical Engineering Science*. – 2004. – vol. 59. – No. 21. – pp. 4449–4455.
65. Семенов, М. Е. Исследование особенностей искусственного получения гидратов метана и этана в условиях свободной конвекции / М. Е. Семенов, Е. Ю. Шиц, А. Ф. Сафронов // *Газохимия*. – 2011. – №1 (17). – С. 18–23.
66. Ganji, H. Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity / H. Ganji, M. Manteghian, K. S. Zadeh, M. R. Omidkhah, H. R. Mofrad // *Fuel*. – 2007. – vol. 86. – No. 3. – pp. 434–441.
67. Iwasaki, T. Continuous natural gas hydrate pellet production (NGHP) by process development unit (PDU) / T. Iwasaki, Y. Katoh, S. Nagamori, S. Takahashi // *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005*, pp. 1107–1115.
68. Takaoki, T. Study of natural gas hydrate (NGH) carriers / T. Takaoki, K. Hirai, M. Kamei, H. Kanda // *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005*, pp. 1258–1265.
69. Fukumoto, K. Hydrate formation using water spraying in a hydrophobic gas: A preliminary study / K. Fukumoto, J. Tobe, R. Ohmura, Y. H. Mori // *American Institute of Chemical Engineering Journal*. – 2001. – vol. 47. – No. 8. – pp. 1899–1904.
70. Ohmura, R. Structure-I and structure-H hydrate formation using water spraying / R. Ohmura, S. Kashiwazaki, S. Shiota, H. Tsuji, Y. H. Mori // *Energy and Fuels*. – 2002. – vol. 16. – No. 5. – pp. 1141–1147.
71. Luo, Y. T. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column / Y. T. Luo, J. H. Zhu, S. S. Fan, G. J. Chen // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – vol. 62. – No. 4. – pp. 1000–1009.

72. Семенов, М. Е. Способ получения гидратов природного газа и разработка на его основе концептуальной технологической схемы их производства / М. Е. Семенов, Е. Ю. Шиц, А. С. Портнягин // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – Т. 3. – С. 53–58.
73. Staykova, D. K. Formation of porous gas hydrates from ice powders: Diffraction experiments and multi-stage model / D. K. Staykova, W. F. Kuhs, A. N. Salamation, T. Hansen // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – P. 10299–10311.
74. Kuhs, W. F. Formation of Methane Hydrate from Polydisperse Ice Powders / W. F. Kuhs, D. K. Staykova, A. N. Salamatin // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – vol. 110. – No. 26. – pp. 13283–13295.
75. Falenty, A. Kinetics of CO₂ hydrate formation from water frost at low temperatures: Experimental results and theoretical model / A. Falenty, G. Y. Genov, T. C. Hansen, W. F. Kuhs, A. N. Salamatin // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – vol. 115. – No. 10. – pp. 4022–4032.
76. Rivera, J. J. Ice Particle Size and Temperature Dependence of the Kinetics of Propane Clathrate Hydrate Formation / J. J. Rivera, K. C. Janda // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – vol. 116. – No. 36. – pp. 19062–19072.
77. Blackford, J. R. Sintering and microstructure of ice: a review / J. R. Blackford // Journal of Physics D-Applied Physics. – 2007. – vol. 40. – No. 21. – pp. R355–R385.
78. Carter, B. O. Gas Storage in “Dry Water” and “Dry Gel” Clathrates / B. O. Carter, W. X. Wang, C. L. Bray, D. J. Adams, A. I. Cooper // Langmuir. – 2010. – vol. 26. – No. 5. – pp. 3186–3193.
79. Schutter D., Schmitz F., Bruner H. Predominantly aqueous composition in a fluffy powdery form approximating powdered solids behavior and process for forming same. United States patent No 3393155. Patent assigned to Deutche Gold- and Silber-Scheideanstalt vormals Roessler. Patented July 16, 1968.
80. Forny, L. Contact Angle Assessment of Hydrophobic Silica Nanoparticles Related to the Mechanisms of Dry water formation / L. Forny, K. Saleh, R. Denoyel, I. Pezron // Langmuir. – 2010. – vol. 26. – No. 4. – pp. 2333–2338.

81. Carter, B. O. Pausing a stir: heterogeneous catalysis in “dry water” / B. O. Carter, D. J. Adams, A. I. Cooper // *Green Chemistry*. – 2010. – vol. 12. – pp. 783–785.
82. Liu, C. L. Dry water: a prospective material for methane storage via clathrate hydrate form / C. L. Liu, G. Hu, Y. G. Ye, Q. G. Meng // *Advanced Materials Research*. – 2012. – vol. 399–401. – pp. 1473–1476.
83. Поденко, Л. С. Протонная магнитная релаксация в дисперсной наносистеме “сухая вода” / Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, Н. С. Комиссарова (Молокитина), В. В. Шаламов, А. М. Решетников. Э. Г. Ларионов // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2011. – Т. 78. – №2. – С. 282–287.
84. Forny, L. Storing Water in powder form by self-assembling hydrophobic silica nanoparticles / L. Forny, I. Pezron, K. Saleh, P. Guidon, L. Komunjer // *Powder technology*. – 2007. – vol. 171. – pp. 15–24.
85. Forny, L. Dry water: From physico-chemical aspects to process related parameters / L. Forny, K. Saleh, P. Guidon, I. Pezron // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2011. – vol. 89. – pp. 537–544.
86. Binks, B. P. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water / B. P. Binks, R. Murakami // *Nature materials*. – 2006. – vol. 89. – pp. 537–544.
87. Ильдяков, А. В. Газогидратный метод обогащения природного газа гелием с использованием “сухой воды” / А. В. Ильдяков, Э. Г. Ларионов, А. Ю. Манаков, В. М. Фомин // *Газохимия*. – 2011. – Т. 17. – №1. – С. 28–32.
88. Hu, G. Direct measurement of formation and dissociation rate and storage capacity of dry water methane hydrate / G. Hu, Y. Ye, Ch. Liu, Q. Meng, J. Zhang, Sh. Diao // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – vol. 92. – pp. 1617–1622.
89. Hu, G. Study on reuse of dry water to store methane in a hydrate form / G. Hu, Y. Ye, C. Liu, Q. Meng // *Advances in Environmental Science and Engineering*. – 2012. – Т. 518–523. – С. 3200–3203.
90. Ding, A. Reversible methane storage in porous hydrogel supported clathrates / A. Ding, L. Yang, Sh. Fan, X. Lou // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – V. 96. – pp. 124–130.

91. Wang, J. Use of Hydrophobic Particles as Kinetic Promoters for Gas Hydrate Formation / J. Wang, R. Wang, R. Yoon, Y. Seol // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2015. – vol. 60. – No. 2. – pp. 383–388.
92. Farhang, F. Fundamental Investigation of the Effects of Hydrophobic Fumed Silica on the Formation of Carbon Dioxide Gas Hydrates / F. Farhang, A. V. Nguyen, K. B. Sewell // *Energy and Fuels*. – 2014. – vol. 28. – No. 11. – pp. 7025–7037.
93. Park, J. Effect of Hydrate Shell Formation on the Stability of Dry Water / J. Park, K. Shin, J. Kim, H. Lee, Y. Seo, N. Maeda, W. Tian, C. D. Wood // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – vol. 119. – No. 4. – pp. 1690–1699.
94. Park, J. In situ Raman and ^{13}C NMR spectroscopic analysis of gas hydrates formed in confined water: application to natural gas capture / J. Park, K. Shin, J. W. Lee, H. Lee, Y. Seo // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2015. – vol. 93. – No. 9. – pp. 1035–1042.
95. Li, Y. Size Effect of Silica Shell on Gas Uptake Kinetics in Dry Water / Y. Li, D. Zhang, D. Bai, S. Li, X. Wang, W. Zhou // *Langmuir*. – 2016. – vol. 32. – No. 29. – pp. 7365–7371.
96. Молокитина, Н. С. Структура и устойчивость дисперсий льда, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом. дис... канд. техн. наук: 25.00.08 / Молокитина Надежда Сергеевна. – ИКЗ СО РАН, 2014. – 112 с.
97. Englezos, P. Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates / P. Englezos, N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai, P. R. Bishnoi // *Chemical Engineering Science*. – 1987. – vol. 42. – No. 11. – pp. 2647–2658.
98. Englezos, P. Kinetics of Gas Hydrate Formation From Mixtures of Methane and Ethane / P. Englezos, N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai, P. R. Bishnoi // *Chemical Engineering Science*. – 1987. – vol. 42. – No. 11. – pp. 2659–2666.
99. Davidson, D. W. Laboratory Analysis of a Naturally-Occurring Gas Hydrate from Sediment of the Gulf of Mexico / D. W. Davidson, S. K. Garg, S. R. Gough, Y. P. Handa, J. A. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, W. F. Lawson // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 1986. – vol. 50. – pp. 619–623.

100. Yakushev, V. S. Gas-Hydrates Self-Preservation Effect / V. S. Yakushev, V. A. Istomin // *Physics and Chemistry of Ice*. Sapporo: Hokkaido Univ. Press. – 1992. – pp. 136–140.
101. Stern, L. A. Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm / L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – vol. 105. – pp. 1756–1762.
102. Handa, Y. P. Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton / Y. P. Handa // *Journal Chemical Thermodynamics*. – 1986. – vol. 18. – No. 10. – pp. 891–902.
103. Handa, Y. P. A Calorimetric Study of Naturally Occurring Gas Hydrates / Y. P. Handa // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1988. – vol. 27. – No. 5. – pp. 872–874.
104. Якушев, В. С. Экспериментальное изучение кинетики диссоциации гидрата метана при отрицательных температурах / В. С. Якушев // *ЭИ ВНИИ Газпрома. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений*. – 1988. – Т. 4. – С. 11–14.
105. Ершов, Э. Д. Особенности существования газовых гидратов в криолитозоне / Э. Д. Ершов, Ю. П. Лебеденко, Е. М. Чувиллин, В. А. Истомина, В. С. Якушев // *ДАН СССР*. – 1991. – Т. 321. – №4. – С. 788–791.
106. Якушев, В. С. Особенности существования газовых гидратов в породах при отрицательных температурах / В. С. Якушев, В. А. Истомина // *Геохимия*. – 1990. – №6. – С. 899–903.
107. Takeya, S. In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate / S. Takeya, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – vol. 105. – pp. 9756–9759.
108. Takeya, S. Self-preservation effect and dissociation rates of CH₄ hydrate / S. Takeya, T. Ebinuma, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – vol. 237–239. – pp. 379–382.

109. Komai, T. In situ Raman spectroscopy investigation of the dissociation of methane hydrate at temperatures just below the ice point / T. Komai, S. Kang, J. Yoon, Y. Yamamoto, T. Kawamura, M. Ohtake // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2004. – vol. 108. – pp. 8062–8068.
110. Hori, A. Theoretical study on the diffusion of gases in hexagonal ice by the molecular orbital method / A. Hori, T. Hondoh // *Canadian Journal of Physics.* – 2003. – vol. 81. – pp. 251–259.
111. Stern, L. A. Preservation of methane hydrate at 1 Atm / L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham // *Energy and Fuels.* – 2001. – vol. 15. – pp. 499–501.
112. Stern, L. A. Temperature, pressure, and composition effects on anomalous or “self” preservation of gas hydrates / L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham // *Canadian Journal of Physics.* – 2003. – vol. 81. – pp. 271–283.
113. Kuhs, W. F. Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates / W. F. Kuhs, G. F. Genov, D. K. Staykova, T. Hansen // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2004. – vol. 6. – pp. 4917–4920.
114. Shimada, W. Texture change of ice on anomalously preserved methane clathrate hydrate / W. Shimada, S. Takeya, Y. Kamata, T. Uchida, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2005. – vol. 109. – pp. 5802–5807.
115. Ogienko, A. G. Gas Hydrates of argon and methane synthesized at high pressures: Composition, thermal expansion, and self-preservation / A. G. Ogienko, A. V. Kurnosova, A. Y. Manakov, E. G. Larionov, A. I. Ancharov, M. A. Sheromov, A. N. Nesterov // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – vol. 110. – No. 6. – pp. 2840–2846.
116. Falenty, A. Self-preservation” of CO₂ gas hydrates surface microstructure and ice perfection / A. Falenty, W. F. Kuhs // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2009. – vol. 113. – pp. 15975–15988.

117. Takeya, S. Anomalous Preservation of CH₄ Hydrate and its Dependence on the Morphology of Hexagonal Ice / S. Takeya, J. A. Ripmeester // *Chemical Physics and Physical Chemistry*. – 2010. – vol. 11. – pp. 70–73.
118. Takeya, S. Nondestructive imaging of anomalously preserved methane clathrate hydrate by phase contrast X-ray imaging / S. Takeya, A. Yoneyama, K. Ueda, K. Hyodo, T. Takeda, H. Mimachi, M. Takahashi, T. Iwasaki, K. Sano, H. Yamawaki, Y. Gotoh // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – vol. 115. – pp. 16193–16199.
119. Falenty, A. Self-preservation” of CH₄ hydrates for gas transport technology: pressure–temperature dependence and ice microstructures / A. Falenty, W. F. Kuhs, M. Glockzin, G. Rehder // *Energy Fuels*. – 2014. – vol. 28. – pp. 6275–6283.
120. Takeya, S. Particle size effect of CH₄ hydrate for self-preservation / S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, R. Ohmura, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, H. Narita // *Chemical Engineering Science*. – 2005. – vol. 60. – pp. 1383–1387.
121. Mimachi, H. Natural gas storage and transportation within gas hydrate of smaller particle: Size dependence of self-preservation phenomenon of natural gas hydrate / H. Mimachi, S. Takeya, A. Yoneyama, K. Hyodo, T. Takeda, Y. Gotoh, T. Murayama // *Chemical Engineering Science*. – 2014. – vol. 118. – pp. 208–213.
122. Sun, D. Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate at temperatures below the water freezing point under atmospheric pressure / D. Sun, Y. Shimono, S. Takeya, R. Ohmura // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2011. – vol. 50. – pp. 13854–13858.
123. Stoporev, A. S. Self-preservation behaviour of methane hydrate particles in oil suspensions / A. S. Stoporev, A. Y. Manakov, L. K. Altunina, A. V. Bogoslovsky // *Mendeleev Communications*. – 2012. – vol. 22. – No. 6. – pp. 336–337.
124. Stoporev, A. S. Unusual Self-preservation of methane hydrate in oil suspensions / A. S. Stoporev, A. Y. Manakov, L. K. Altunina, A. V. Bogoslovsky, L. A. Strelets, E. Y. Aladko // *Energy and Fuels*. – 2014. – vol. 28. – No. 2. – pp. 794–802.
125. Истомин, В. А. Эффект самоконсервации газовых гидратов / В. А. Истомин, В. С. Якушев, Н. А. Махонина, В. Г. Квон, Е. М. Чувилин // *Эффект*

самоконсервации газовых гидратов. – 2006. – Газовая промышленность. Спецвыпуск «Газовые гидраты». – С. 36–46.

126. Истомин, В. А. Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К / В. А. Истомин, А. Н. Нестеров, Е. М. Чувилин, В. Г. Квон, А. М. Решетников // Газохимия. – 2008. – № 3. – С. 30–44

127. Мельников, В. П. Механизм разложения газовых гидратов при давлении 0.1 МПа / В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // ДАН. – 2003. – Т. 389. – № 6. – С. 803–806.

128. Мельников, В. П. Образование переохлажденной воды при диссоциации гидратов пропана при $T < 270$ К / В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // ДАН. – 2007. – Т. 417. – № 2. – С. 217–220.

129. Melnikov, V. P. Evidence of liquid water formation during methane hydrates dissociation below the ice point / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, A. G. Zavodovsky, A. M. Reshetnikov // Chemical Engineering Science. – 2009. – vol. 64. – pp. 1160–1166.

130. Melnikov, V. P. Stability and growth of gas hydrates below the ice–hydrate–gas equilibrium line on the P–T phase diagram / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, V. A. Istomin, V. G. Kwon // Chemical Engineering Science. – 2010. – vol. 65. – pp. 906–914.

131. Мельников, В. П. Релаксационный ЯМР-анализ фазовых превращений воды в дисперсной системе вода/гидрат фреона-12/углеводород при диссоциации гидрата / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // ДАН. – 2010. – Т. 433. – №1. – С. 59–61.

132. Melnikov, V. P. Metastable States During Dissociation of Carbon Dioxide Hydrates below 273 K / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, V. A. Istomin // Chemical Engineering Science. – 2011. – vol. 66. – pp. 73–77.

133. Ohno, H. Dissociation Behavior of C_2H_6 Hydrate at Temperatures below the Ice Point: Melting to Liquid Water Followed by Ice Nucleation / H. Ohno, I. Oyabu, Y. Iizuka, T. Hondoh, H. Narita, J. Nagao // Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – vol. 115. – pp. 8889–8894.

134. Власов, В. А. Образование переохлажденной воды при диссоциации газовых гидратов по данным метода ядерного магнитного резонанса / В. А. Власов, А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, А. М. Решетников // Криосфера Земли. – 2011. – №4. – С. 83–85.
135. Мельников, В. П. Метастабильные состояния газовых гидратов при давлениях ниже давления равновесия лед-гидрат-газ / В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, Л. С. Поденко, А. М. Решетников, В. В. Шаламов // Криосфера Земли. – 2011. – №4. – С. 80–83.
136. Melnikov, V. P. NMR Evidence of Supercooled Water Formation During Gas Hydrate Dissociation below the Melting Point of Ice / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, L. S. Podenko, A. M. Reshetnikov, V. V. Shalamov // Chemical Engineering Science. – 2012. – vol. 71. – pp. 573–577.
137. Власов, В. А. Изучение метастабильного равновесия переохлажденная вода-газовый гидрат-газ методом импульсного ЯМР / Власов, А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – №11. – С. 1814–1818.
138. Заводовский, А. Г. Равновесные условия и область метастабильных состояний газогидрата фреона-12 / А. Г. Заводовский, М. Ш. Мадыгулов, А. М. Решетников // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – №12. – С. 1845–1850.
139. Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В. П. Скрипов. – М.: Наука, 1972. – 312 с.
140. Debenedetti, P. G. Supercooled and glassy water / P. G. Debenedetti // Journal of Physics-condensed Matter. – 2003. – vol. 15. – No. 45. – pp. R1669–R1726.
141. Мельников, В. П. Замерзание капель воды в дисперсии “сухая вода” / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, Н. С. Комисарова, В. В. Шаламов, А. М. Решетников, Э. Г. Ларионов // Криосфера Земли. – 2011. – Т. XV. – №2. – С. 21–28.

142. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // Journal of American Chemical Society. – 1938. – vol. 60. – No. 2. – pp. 309–319.
143. HDK® H17 Wacker Chemie AG [электронный ресурс]. Режим доступа:
<http://www.wacker.com/cms/en/products/product/product.jsp?product=9321>
144. AEROSIL® R 812 S fumed silica [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-R-812-S-EN.pdf>
145. AEROSIL® R 202 fumed silica [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-R-202-EN.pdf>
146. Поденко, Л. С. Образование гидратов природного газа в дисперсном льду, стабилизированном наночастицами диоксида кремния / Л. С. Поденко, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. Н. Нестеров // Криосферма Земли. – 2017. – Т. XXI. – №2. – С. 43–51.
147. Slichter, C. P. Principles of Magnetic Resonance (3rd ed.) / C. P. Slichter. – Series: Springer Series in Solid-State Sciences, vol. 1, Springer, 1990. – 657 p.
148. Provencher, S. W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic equations / S. W. Provencher // Computer Physics Communications. – 1982. – vol. 27. – pp. 229–242.
149. Hwang, M. J. An experimental study of crystallization and crystal growth of methane hydrates from melting ice / M. J. Hwang, D. A. Wright, A. Kapur, G. D. Holder // Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. – 1990. – vol. 8. – pp. 103–116.
150. Waite, W. F. Simultaneous Determination of Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity and Specific Heat in SI Methane Hydrate / W. F. Waite, L. A. Stern, S. H. Kirby, W. J. Winters, D. H. Mason // Geophysical Journal International. – 2007. – vol. 169. – No. 2. – pp. 767–774.

151. Peng, D.-Y. A New Two-Constant Equation of State / D.-Y. Peng, D. B. Robinson // *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*. – 1976. – vol. 15. – No. 1. – pp. 59–64.
152. Circone, S. Direct measurement of methane hydrate composition along the hydrate equilibrium boundary / S. Circone, S. H. Kirby, L. A. Stern // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – vol. 109. – No. 19. – pp. 9468–9475.
153. Поденко, Л. С. Образование гидратов пропана в замороженной “сухой воде” / Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86. – Вып. 10. – С. 1552–1558.
154. Поденко, Л. С. Механизмы диссоциации при отрицательных температурах газовых гидратов, полученных из “сухой воды” / Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т. 88. – №7-8. – С. 1257–1263.
155. Мельников, В. П. Диссоциация газовых гидратов образованных из метана и «сухой воды» при температуре ниже 273 К / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // *Доклады академии наук*. – 2015. – Т. 461. – №1. – С. 49–52.
156. Leal-Calderon, F. Solid-stabilized emulsions / F. Leal-Calderon, V. Schmitt // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. – 2008. – vol. 13. – No. 4. – pp. 217-227.
157. Коузов, П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов. – Л.: Химия, 1987. – 264 с.
158. Fan, S. Rapid and High Capacity Methane Storage in Clathrate Hydrates Using Surfactant Dry Solution / S. Fan, L. Yang, Y. Wang, X. Lang, Y. Wen, X. Lou // *Chemical Engineering Science*. – 2014. – vol. 106. – pp. 53–59.
159. Taylor, C. J. Macroscopic Investigation of Hydrate Film Growth at the Hydrocarbon/Water Interface / C. J. Taylor, K. T. Miller, K. A. Koh, E. D. Sloan // *Chemical Engineering Science*. – 2007. – vol. 62. – pp. 6524–6533.

160. Henning, R. W. Neutron diffraction studies of CO₂ clathrate hydrate: formation from deuterated ice / R. W. Henning, A. J. Schultz, V. Thieu, Y. Halpern // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – vol. 104. – pp. 5066–5071.
161. Halpern, Y. Time-resolved in situ neutron diffraction studies of gas hydrate: transformation of structure II (sII) to structure I (sI) / Y. Halpern, V. Thieu, R. W. Henning, X. Wang, A. J. Schultz // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – vol. 123. – pp. 12826–12831.
162. Wang, X. Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice / X. Wang, A. J. Schultz, Y. Halpern // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2002. – vol. 106. – pp. 7304–7309.
163. Shi, B. H. An Inward and Outward Natural Gas Hydrates Growth Shell Model Considering Intrinsic Kinetics, Mass and Heat Transfer / B. H. Shi, J. Gong, C.-Y. Sun, J.-K. Zhao, Y. Ding, G.-J. Chen // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – vol. 171. – pp. 1308–1316.
164. Shi, B. H. Application of the Shrinking-core Model to the Kinetics of Repeated Formation of Methane Hydrates in a System of Mixed Dry-water and Porous Hydrogel Particulates / B. H. Shi, S.-S. Fan, X. Lou // *Chemical Engineering Science*. – 2014. – vol. 109. – pp. 315–325.
165. Salamatin, A. N. Formation of porous gas hydrates / A. N. Salamatin, W. F. Kuhs // *Proceedings of the 4th International Conference of Gas Hydrates, Yokohama, 2002*, pp. 766-770.
166. Мельников, В. П. Диссоциация газовых гидратов при атмосферном давлении / В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // *Газовая промышленность, спецвыпуск “Газовые гидраты”*. – 2006. – С. 55–61.
167. Takeya, S. Dissociation behavior of clathrate hydrates to ice and dependence on guest molecules / S. Takeya, J. Ripmeester // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2008. – vol. 47. – pp. 1276–1279.
168. Мельников, В. П. Эффект самоконсервации гидратов метана, полученных в “сухой воде” / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // *Доклады академии наук*. – 2016. – Т. 466. – №5. – С. 554–558.