

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 54-172: 539.184.52: 543.429.23

ОСОБЕННОСТИ УСТОЙЧИВОСТИ И РАСПАДА  
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ГАЗОГИДРАТОВ

© 2020 г. А. Г. Заводовский<sup>a,\*</sup>, М. Ш. Мадыгулов<sup>a</sup>, А. М. Решетников<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Сибирское отделение, Тюменский научный центр,  
Институт криосферы Земли, Тюмень, Россия

\*e-mail: zag-2-57@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2019 г.

После доработки 11.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Представлены результаты исследований импульсным методом ЯМР метастабильных состояний газогидрата фреона-12 в области термодинамических параметров, ограниченной на фазовой  $P$ - $T$ -диаграмме линиями равновесия “лед–гидрат–газ” и “переохлажденная вода–гидрат–газ”. Установлена зависимость времени жизни метастабильного газогидрата фреона-12 от температуры и степени гидратообразования образца. При использовании образцов со 100%-м превращением воды в газовый гидрат получены новые данные об условиях устойчивости и распада метастабильных состояний исследуемого газогидрата. Обнаружено, что кристаллизация воды, образующейся при диссоциации газогидрата фреона-12 на переохлажденную воду и газ, приводит к смене механизма диссоциации. Для объяснения экспериментальных данных предложена схема образования воды/льда при диссоциации газогидратов.

**Ключевые слова:** газогидраты, метастабильные состояния, время жизни, диссоциация, ЯМР, переохлажденная вода

**DOI:** 10.31857/S0044453720100337

Разработка новых и совершенствование существующих технологий консервации гидратов природных газов способствуют поиску и изучению различных механизмов замедления процесса их разложения. Среди них наиболее исследованным является эффект самоконсервации [1, 2], связанный с образованием ледяного покрытия на поверхности диссоциирующего газогидрата при температурах ниже 273 К [3]. Всестороннее рассмотрение природы этого эффекта, а также механизмов диссоциации различных газогидратов, дается в работах [4, 5].

По сравнению со льдом, образующимся при диссоциации газогидрата на лед и газ, лучшими экранирующими свойствами обладает лед, который формируется в результате кристаллизации переохлажденной воды, находящейся на поверхности газогидрата [6, 7]. Ее образование, в частности, возможно при разложении газового гидрата на воду и газ при температурах меньших 273 К и давлениях ниже линии фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”, что подтверждено различными экспериментальными методами для газогидратов структуры КС-I и КС-II [7–14], включая и ЯМР исследования [11–13].

В ходе этих исследований наблюдалась задержка начала диссоциации газогидратов с образованием льда и газа в области состояний, ограниченной на фазовой  $P$ - $T$ -диаграмме линиями равновесия “лед–гидрат–газ” и “переохлажденная вода–гидрат–газ”. Установлено, что в данном случае газовые гидраты находятся в метастабильных состояниях, которые реализуются при наличии в образце не перешедшей в газогидрат воды в виде переохлажденной жидкости. В свою очередь, при наличии в образце льда газовые гидраты разлагаются в области метастабильных состояний с образованием льда и газа [7, 13–17].

Изучение метастабильных состояний газогидратов важно в связи с задержкой их диссоциации на лед и газ в области неравновесных состояний, что является своеобразной консервацией газогидратов при отсутствии корки льда на их поверхности. Это делает актуальными исследования, направленные на изучение эволюции метастабильных газогидратов, включая и стадии их распада. В процессе этих исследований появляется реальная возможность изменять свойства корки льда, затрудняющей диссоциацию газогидрата, которые зависят от ее температуры [18, 19], механизма формирования [6, 7] и т.д.

Результаты предварительных исследований показывают, что одной из причин распада метастабильных состояний газовых гидратов с образованием льда и газа является кристаллизация не перешедшей в газогидрат воды [17, 20, 21]. С учетом этого следует ожидать, что кристаллизация воды, образующейся в процессе диссоциации газогидрата на переохлажденную воду и газ ниже линии фазового равновесия “переохлажденная вода—гидрат—газ”, может привести к смене механизма диссоциации: диссоциация газогидрата на воду и газ заменяется диссоциацией газогидрата на лед и газ. Безусловно, это предположение требует экспериментальных подтверждений.

Отмеченные выше особенности распада метастабильных газогидратов необходимо учитывать при изучении их консервации, так как в данном случае лед образуется в результате двух процессов: как при кристаллизации не перешедшей в газовый гидрат воды, так и при последующей за этим диссоциации газогидрата на лед и газ. В свою очередь, для расширения представлений об условиях устойчивости метастабильных газовых гидратов и механизме их диссоциации при контакте с газом, водой и льдом, актуальны исследования газогидратов со 100% превращением воды/льда в газогидрат, которые на сегодняшний день отсутствуют. При этом представляет несомненный научный интерес изучение особенностей проявления метастабильных свойств у 100% газогидрата и определение механизма его диссоциации в области отрицательных температур.

Как показывает практика, на различных этапах исследований метастабильных газогидратов, включая и стадию их распада, необходимо отслеживать количество и фазовое состояние не перешедшей в газовый гидрат воды. Для этих целей в данной работе предлагается использовать импульсный метод ЯМР. Он успешно использован нами при: изучении кинетики роста газогидрата фреона-12 [22], определении параметров фазового равновесия “вода (переохлажденная вода)—гидрат—газ” [13], исследованиях метастабильных состояний [17], идентификации разложения газогидрата на воду (переохлажденную воду) и газ [11, 23], изучении фазовых переходов вода  $\leftrightarrow$  лед и гидрат  $\leftrightarrow$  вода (переохлажденная вода) + газ [11, 22].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для ЯМР-исследований метастабильных газовых гидратов в данной работе использована экспериментальная установка, подробно описанная в работах [13, 17, 22]. В ее основе импульсный  $^1\text{H}$ -ЯМР-релаксометр Minispec-mq фирмы Bruker, работающий на резонансной частоте 19.65 МГц. Для проведения  $P$ - $T$ -измерений релаксометр имеет температурную приставку BVT 3000 фирмы

Bruker, позволяющую поддерживать заданную температуру исследуемого образца в термостатируемом потоке газообразного азота с точностью  $\pm 0.1$  К в течение не менее 6 ч. Также он дополнен автономным компрессионным блоком, задающим и поддерживающим заданное давление газа в ячейке с образцом с точностью  $\pm 0.1$  кПа.

В качестве модельной системы для газогидратов структуры КС – II, позволяющей проводить ЯМР-исследования в доступной для эксперимента области температур и давлений, использовали газогидрат фреона-12 (газогидрат дифтордихлорметана  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) [24]. Исследуемый газогидрат готовили на основе дистиллированной воды и фреона-12 со степенью чистоты 99.7%. Для эффективности приготовления образцов газогидрата фреона-12 использовали молотый мелкодисперсный лед и циклическое изменение температуры образца в интервале от 263 до 276 К в соответствии с апробированной ранее методикой [14, 22, 25].

Образцы со степенью гидратообразования  $P_h < 95\%$  ( $P_h$  – степень перехода воды/льда в газогидрат) получали, руководствуясь результатами работы [22], на частицах льда со средним размером гранул  $\sim 450$  мкм при варьировании числа циклов от 1 до 9. Для достижения  $P_h = 100\%$  образцы газогидрата фреона-12 готовили, с учетом результатов работы [25], на основе частиц льда меньшего размера: средний размер гранул льда составлял 150 мкм. При этом исходная масса образца дисперсного льда, используемого для синтеза газогидрата фреона-12, составляла 250 мг. После многократного термоциклирования образца о полном превращении воды в газогидрат судили по отсутствию ЯМР сигнала от жидкой фазы воды при температуре образца равной 276 К и постоянству давления гидратообразующего газа в течение длительного времени (более суток).

В данной работе, также как и в работах [11, 22], для определения общего количества воды в образцах газогидрата фреона-12 измеряли начальную амплитуду  $A_0$  экспоненциального спада сигнала свободной индукции (ССИ) после воздействия на образец  $90^\circ$ -го импульса. Так как молекулы фреона-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) не содержат ядер водорода, то амплитуда  $A_0$  пропорциональна количеству молекул воды, находящейся в различных фазовых состояниях: жидкая вода, лед, а также молекул воды в структуре газогидрата фреона-12.

Для определения максимальной амплитуды  $A_m$  спада ССИ, пропорциональной только количеству молекул жидкой фазы воды, ее измеряли спустя 70 мкс после воздействия на образец  $90^\circ$ -го импульса длительностью 2.94 мкс. По истечении этого времени сигнал ото льда и газогидрата заведомо становился равным нулю практически

при неизменной амплитуде ЯМР сигнала от воды, так как характерные времена спада ССИ для льда и газогидрата фреона-12  $T_{2i}^* \approx T_{2h}^* \sim 10$  мкс, а для воды  $T_{2w}^* = 1.5$  мс [11, 22]. Амплитуда  $A_m$  предварительно была прокалибрована по массе воды при использовании эталонных образцов с близкими магнитно-релаксационными характеристиками (водные растворы соли  $\text{CuSO}_4$ ), что позволяло в конечном итоге определять массу воды в исследуемых образцах газогидрата фреона-12 с точностью  $\pm 1$  мг.

Перед началом экспериментов по исследованию метастабильных состояний газогидрата фреона-12 приготовленный образец исследуемого газогидрата с  $70\% < P_h < 95\%$  предварительно выдерживали не менее одного часа выше линии фазового равновесия “вода–гидрат–газ” при температуре 276 К и давлении 150 кПа. Установлено, что при данных условиях вся не перешедшая в газовый гидрат вода заведомо находилась в жидком состоянии, что является необходимым условием реализации относительно устойчивых метастабильных состояний газогидратов [7, 14–17]. Затем образец охлаждали до температуры эксперимента, контролируя при этом фазовое состояние воды с помощью ЯМР-измерений: эксперимент прекращали если фиксировали, так же как и в работах [11, 22], резкое уменьшение массы не перешедшей в газовый гидрат воды практически до нуля.

В данной работе основной объем ЯМР исследований метастабильных состояний газогидрата фреона-12 проведен в интервале температур [268–273] К, так как при более низких температурах для образцов с  $P_h < 95\%$  в большинстве случаев наблюдалась кристаллизация не перешедшей в газовый гидрат воды на различных этапах эксперимента. В итоге метастабильные состояния газогидрата фреона-12 не реализовывались, и, он распался, так же как и в работах [17, 20], на лед и газ ниже линии фазового равновесия “лед–гидрат–газ”.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для построения границ области метастабильных состояний газогидрата фреона-12 использовали данные ДТА-экспериментов, полученные нами ранее [14] (рис. 1). Следует отметить, что в пределах случайной погрешности эксперимента  $P$ – $T$ -параметры равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”, полученные в данной работе с помощью ЯМР метода по апробируемой ранее методике [13], совпадают с соответствующими ДТА-данными [14].

Перевод газового гидрата фреона-12 в область метастабильных состояний осуществляли, ис-

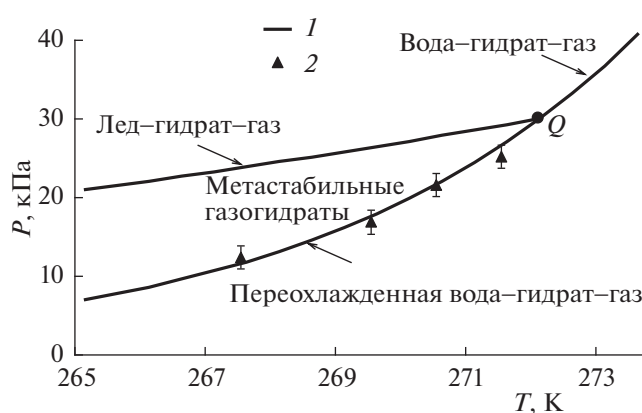


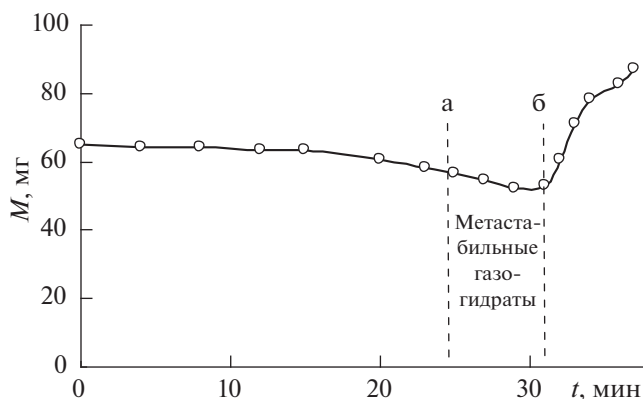
Рис. 1. Равновесные условия и область метастабильных состояний газогидрата фреона-12: 1 – усредненные данные ДТА экспериментов [14], 2 – ЯМР-результаты данной работы, Q – точка фазового равновесия “лед–вода–гидрат–газ”.

пользуя, так же как и в работах [13–15, 17], ступенчатый режим понижения давления гидратообразующего газа в изотермических условиях. В процессе понижения давления газа постоянно контролировали фазовое состояние не перешедшей в газовый гидрат воды с помощью соответствующих амплитудных ЯМР-измерений спада ССИ после воздействия на образец 90°-го импульса.

## МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ГАЗОГИДРАТЫ С $P_h < 100\%$

На начальных этапах понижения давления газа в интервале от 150 до 120 кПа по данным ЯМР измерений фиксировали незначительное уменьшение массы не перешедшей в газовый гидрат воды. Это свидетельствовало о дополнительном образовании газогидрата и, судя по тому, что масса воды не уменьшалась до нуля, об отсутствии кристаллизации не перешедшей в газовый гидрат воды [11, 22].

В дальнейшем, по мере понижения давления газа, масса воды оставалась практически неизменной. В данном случае газогидрат не образовывался, что вполне объясняется уменьшением движущей силы процесса гидратообразования:  $\Delta P = P - P_{eq2}$ , где  $P_{eq2}$  – давление фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”;  $P$  – текущее давление газа. Однако вблизи линии фазового равновесия “лед–гидрат–газ”, а также и в области метастабильных состояний, наблюдался активный рост исследуемого газогидрата, что отмечалось заметным уменьшением массы не перешедшей в газовый гидрат воды (рис. 2). С учетом понижения давления газа данный эффект можно объяснить выходом воды к поверхности газогидратной корки через поры, о наличии которых в



**Рис. 2.** Изменения массы не перешедшей в газогидрат воды при понижении давления гидратообразующего газа с постоянной скоростью 0.5 кПа/мин в изотермических условиях при  $T = 272.2$  К. На момент начала понижения давления  $P_h = 68.7\%$ : а – переход через линию фазового равновесия “лед–гидрат–газ”, б – переход через линию фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”.

образцах газогидрата фреона-12, полученных, как и в данной работе, из молотого мелкодисперсного льда, сообщалось ранее [14, 23, 26].

Согласно проведенным исследованиям установлено, что активный рост газогидрата фреона-12 в области метастабильных состояний не инициировал начало кристаллизации переохлажденной воды. Соответственно, в случае отсутствия льда [7, 13–17], относительная устойчивость исследуемого газогидрата не нарушалась, и он не диссоциировал на лед и газ. Более того, ранее было показано [17], что газогидрат фреона-12 после предварительного частичного разложения его на воду и газ ниже линии фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ” и перевода в область метастабильных состояний также активно рос и также не инициировал начало кристаллизации переохлажденной воды. Эти факты свидетельствуют о том, что процесс роста газогидрата фреона-12 в области метастабильных состояний не инициирует начало кристаллизации воды и благодаря этому он сохраняет свою относительную устойчивость.

Согласно полученным ЯМР данным, метастабильный газогидрат фреона-12 не начинал диссоциировать на лед и газ до тех пор, пока в эксперименте не фиксировался факт начала кристаллизации воды по уменьшению максимальной амплитуды  $A_m$  спада ССИ, после чего отмечали повышение давления газа в ячейке с образцом. Иницирующая роль кристаллизации воды в запуске процесса диссоциации исследуемого газогидрата на лед и газ подтверждает результаты ДТА эксперимента [20]. В этой работе в ходе понижения давления газа при температуре образца рав-

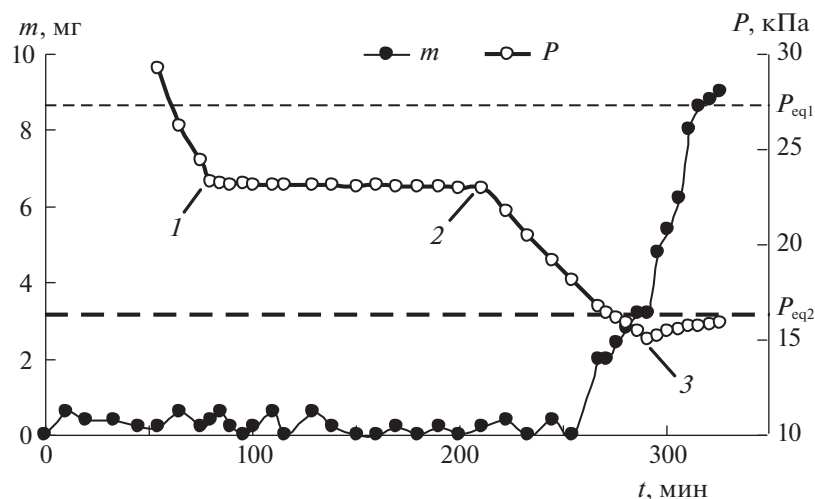
ной 267.2 К был зафиксирован экзотермический пик в области метастабильных состояний газогидрата фреона-12 в результате кристаллизации не перешедшей в газовый гидрат воды. После этого последовало понижение температуры образца вследствие диссоциации исследуемого газогидрата на лед и газ.

К сожалению, нам не удалось отследить динамику роста количества льда в результате диссоциации газогидрата на лед и газ, так как не было технической возможности разделить ЯМР-сигналы ото льда и исследуемого газогидрата. Поэтому после прекращения откачки газа процесс диссоциации газогидрата фреона-12 на лед и газ в ЯМР-эксперименте отмечался только возрастанием давления газа в ячейке с образцом, которое так же как и в работе [20], с течением времени приближалось к линии фазового равновесия “лед–гидрат–газ”.

В данной работе проведены исследования по определению времени жизни метастабильных состояний газогидрата фреона-12, которое определяли, как время от момента установления заданных термобарических параметров и до момента начала диссоциации газогидрата на лед и газ. Установлено, что после захода в область метастабильных состояний на 3–5 кПа и стабилизации давления, время жизни метастабильного газогидрата фреона-12 с  $70\% < P_h < 95\%$  уменьшается соответственно от нескольких часов до нескольких десятков минут при изменении начальной температуры образца от 271 до 268 К. Так, например, при температуре 268 К газогидрат с  $P_h = 85.6\%$  просуществовал в метастабильном состоянии порядка 30 мин, после чего зафиксировали начало кристаллизации воды и газогидрат начал разлагаться на лед и газ. В то же время газогидрат с близким значением  $P_h$  ( $P_h = 83.4\%$ ) не распался при температуре 271 К более 3.5 ч.

Следует отметить, что в ЯМР-экспериментах, также как и ранее в ДТА-экспериментах [14], было замечено возрастание времени жизни метастабильного газогидрата фреона-12 с ростом величины  $P_h$  при прочих равных условиях. Логичнее всего это связать с тем, что с ростом  $P_h$  уменьшается количество воды в образце, что естественным образом уменьшает вероятность гетерогенной нуклеации льда [27] и в конечном итоге, время существования воды в переохлажденном состоянии увеличивается.

Характерно, что во всех экспериментах распаду метастабильного газогидрата фреона-12 предшествовала кристаллизация не перешедшей в газовый гидрат воды, находящейся в переохлажденном состоянии. Это означает, что при наличии в образце не перешедшей в газовый гидрат воды, время существования относительно



**Рис. 3.** Динамика изменения массы воды и давления фреона-12 в образце газогидрата с  $P_h = 100\%$  внутри и вне области метастабильных состояний при температуре 270 К,  $P_{eq1}$  — давление фазового равновесия “лед–гидрат–газ”,  $P_{eq2}$  — давление фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”. В точках 1, 3 прекращена откачка газа. В точке 2 откачка газа возобновлена.

устойчивых метастабильных состояний газогидрата фреона-12 определяются временем жизни переохлажденной воды, находящейся в исследуемом образце газогидрата.

При пересечении линии фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ” метастабильность газогидрата фреона-12 аннулировалась, и он начинал распадаться с образованием воды и газа (см. рис. 2). Об этом после прекращения откачки газа судили так же как и в работах [11, 13, 17], по росту массы воды и увеличению давления газа в ячейке с образцом. Как и ожидалось, с течением времени это давление выходило на линию фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”.

Для расширения представлений об условиях устойчивости метастабильных газовых гидратов и механизме их диссоциации при контакте только с газом актуальны исследования газогидратов со 100% превращением воды/льда в газогидрат, которые на сегодняшний день отсутствуют. При этом представляет несомненный научный интерес изучение особенностей проявления метастабильных свойств у 100% газогидрата и определение механизма его диссоциации в области отрицательных температур. Для поиска ответов на эти вопросы в данной работе исследовали образцы газогидрата фреона-12 с  $P_h = 100\%$  в том же температурном интервале, что и образцы газогидрата с  $P_h < 100\%$ : от 273 до 268 К.

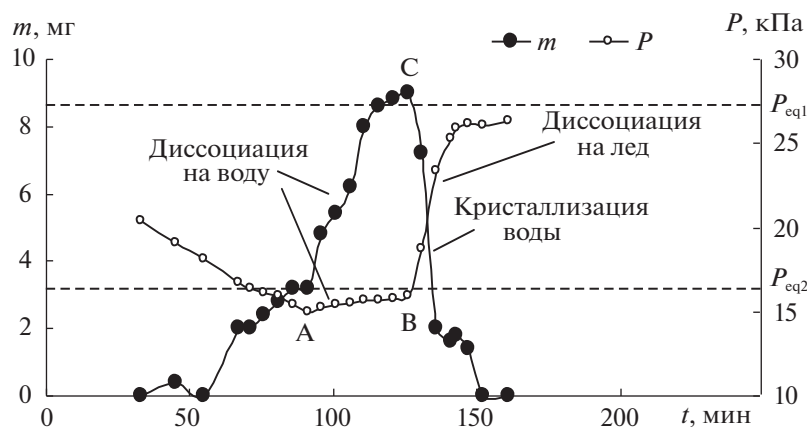
#### МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ГАЗОГИДРАТЫ С $P_h = 100\%$

Как следует из представленных на рис. 3 данных, переход газогидрата фреона-12 с  $P_h = 100\%$

через линию равновесия “лед–гидрат–газ” и последующее нахождение в области метастабильных состояний не вызвало его распада с образованием льда и газа. Об этом свидетельствует постоянное давление в ячейке с образцом в течение 2 ч (более длительные эксперименты не проводились) после прекращения откачки газа в точке 1 вплоть до ее возобновления в точке 2.

При пересечении линии фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ” 100%-й газогидрат, также как и газовый гидрат с  $P_h < 100\%$ , содержащий не прореагировавшую воду, становился абсолютно неустойчивым. При этом он распадался с образованием воды и газа, о чем свидетельствовало появление ЯМР сигнала от жидкой фазы воды, превышающего уровень “шумов” более чем на 1 мг (см. рис. 3). После прекращения откачки газа в точке 3, диссоциация газогидрата фреона-12 сопровождалась, наряду с дальнейшим ростом массы жидкой фазы воды, также и повышением давления, которое с течением времени приближалось к линии фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”. Результаты этого эксперимента свидетельствуют о том, что газогидрат фреона-12 с  $P_h = 100\%$  по своим диссоциационным свойствам не отличается от образцов газогидрата с  $P_h < 100\%$ , содержащих не прореагировавшую переохлажденную воду.

Анализ полученных и имеющихся экспериментальных данных [7, 13–17] позволяет более корректно утверждать, что необходимым условием относительно устойчивого существования газогидрата с  $P_h \leq 100\%$  в области метастабильных состояний является отсутствие в образце кристаллов льда. В свою очередь, при наличии в об-



**Рис. 4.** Смена механизма диссоциации газогидрата фреона-12 при давлении газа ниже давления метастабильного равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ” (точка В) в результате кристаллизации переохлажденной воды (точка С), образующейся при разложении газогидрата в образце с  $P_h = 100\%$ . В точке А прекращена откачка газа.  $T = 270$  К,  $P_{eq1}$  – давление фазового равновесия “лед–гидрат–газ”,  $P_{eq2}$  – давление фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”.

разце не перешедшей в газовый гидрат воды, находящейся в переохлажденном состоянии, время существования относительно устойчивого состояния метастабильного газогидрата определяются временем ее жизни.

Не менее важным результатом, полученным в данной работе, является обнаруженный факт смены механизма диссоциации газогидрата при кристаллизации переохлажденной воды в образце газогидрата, находящегося при давлении ниже давления метастабильного равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ” и диссоциирующего на воду и газ. В этом случае разложение газогидрата на воду и газ заменяется его разложением на лед и газ, что отслеживалось по заметному увеличению скорости диссоциации и приближением давления газа в ячейке с образцом к линии фазового “равновесия лед–гидрат–газ” (рис. 4). Наблюдаемое возрастание скорости диссоциации газогидрата после появления льда вполне закономерно, так как при этом увеличивается движущая сила процесса диссоциации, которая отсчитывается уже от линии фазового равновесия “лед–гидрат–газ”:  $\Delta P = P_{eq1} - P$ , где  $P_{eq1}$  – давление фазового равновесия “лед–гидрат–газ”;  $P$  – текущее давление газа.

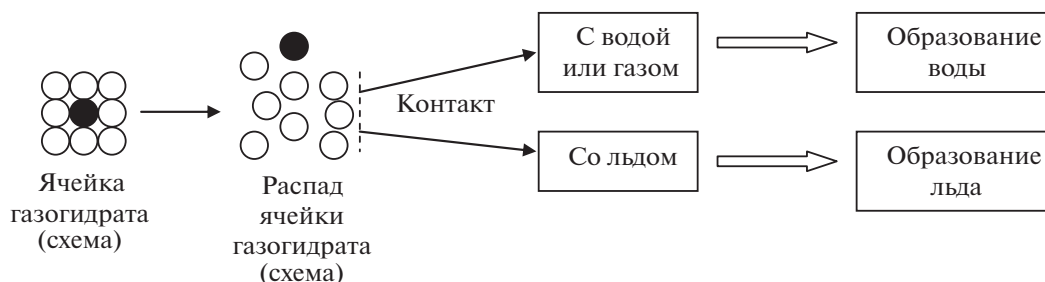
Следует также отметить, что процесс диссоциации газогидрата на переохлажденную воду и газ не инициировал кристаллизацию воды в течение длительного промежутка времени (участок АВ на рис. 4). Поэтому в данном случае начало кристаллизации воды логичнее связать с увеличением ее общего количества при диссоциации газогидрата, так как при этом возрастает вероятность гетерогенной нуклеации льда [27].

Для объяснения механизма диссоциации газогидрата фреона-12 в зависимости от его контакта

с водой, льдом или газом предлагается представленная на рис. 5 схема. Согласно этой схеме, при диссоциации газогидрата первоначально происходит распад газогидратной ячейки на молекулы воды и молекулы гидратообразующего газа (в нашем случае – это восемь молекул фреона-12 и 136 молекул воды). В дальнейшем, в случае контакта газогидрата только с газом (при отсутствии в образце воды и льда), с течением времени происходит формирование структуры жидкой воды из образовавшихся при диссоциации газового гидрата молекул воды. Следует отметить, что образование пленки переохлажденной воды на поверхности диссоциирующего газогидрата не исключают авторы работы [4], рассматривая ее в качестве промежуточной фазы, которая, достигнув критической массы, превращается в лед.

С другой стороны, если газогидрат контактирует с водой или льдом, то в данном случае молекулы воды, образовавшиеся при диссоциации газогидрата, встраиваются в структуру жидкой воды или льда. Это приводит к тому, что в эксперименте фиксируется увеличение массы воды или льда, что большинством исследователей трактуется как диссоциация газогидрата с образованием воды или льда соответственно.

В заключении следует еще раз подчеркнуть, что при наличии в образце льда газогидрат начинает диссоциировать ниже линии фазового равновесия “лед–гидрат–газ”, что в итоге способствует наращиванию количества льда в образце. В противном случае, газогидрат начинает диссоциировать ниже линии фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ”, что приводит соответственно к увеличению общего количества воды в образце. Ранее полученные результаты и приведенный в данной статье материал дают нам



**Рис. 5.** Условная схема диссоциации газогидрата в зависимости от его контакта с различными конденсированными фазами воды или газом. Используемые обозначения: светлые кружки – молекулы воды; темные кружки – молекулы газа.

основание утверждать, что кристаллизация не перешедшей в гидрат воды в области метастабильных состояний способствует началу процесса диссоциации газогидрата, так как в данном случае исходная газогидратная система становится неравновесной. В отличие от этого кристаллизация не перешедшей в гидрат воды ниже линии фазового равновесия “переохлажденная вода–гидрат–газ” приводит к смене механизма уже запущенного процесса диссоциации и росту скорости диссоциации из-за увеличения движущей силы данного процесса.

Работа выполнена по госзаданию, согласно Плану НИР ИКЗ ТюмНЦ СО РАН на 2018–2020 годы, протокол № 2 от 8.12.2017. Приоритетное направление IX.135. Программа IX.135.2 Проект: IX.135.2.3. Механизмы и кинетика гидратообразования газов в объемных фазах и пористых средах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Davidson D.W., Garg S.K., Gough S.R. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. V. 50. P. 619.
- Якушев В.С. // ЭИ ВНИИГазпрома, сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. 1988. № 4. С. 11.
- Якушев В.С., Истомин В.А. // *Геохимия*. 1990. № 6. С. 899.
- Истомин В.А., Якушев В.С., Махонина Н.А. и др. // *Газовая промышленность. Спец. выпуск “Газовые гидраты”*. 2006. С. 36.
- Мананов А.Ю., Пеньков Н.В., Родионова Т.В. и др. // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. Вып. 9. С. 845.
- Истомин В.А., Квон В.Г. // *Газовая промышленность*. 2008. № 8. С. 78.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al. // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 906.
- Мельников В.П., Нестеров А.Н., Решетников А.М. // *Докл. АН*. 2007. Т. 417. № 2. С. 217.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al. // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. P. 1160.
- Ohno H., Oyabu I., Iizuka Y. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. P. 8889.
- Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш. и др. // *Криосфера Земли*. 2011. Т. 15. № 4. С. 83.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Podenko L.S. et al. // *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 71. P. 573.
- Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш. и др. // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 11. С. 1814.
- Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш., Решетников А.М. // Там же. 2015. Т. 89. № 12. С. 1845.
- Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш. // *Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции*. Якутск, 24–28 августа, 2011. С. 36.
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al. // *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 73.
- Мадыгулов М.Ш., Нестеров А.Н., Решетников А.М. et al. // *Ibid*. 2015. V. 137. P. 287.
- Kuhs W.F., Genov G., Staykova D.K. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. № 6. P. 4917.
- Shimada W., Takeya S., Kamata Y. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 5802.
- Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш., Решетников А.М. и др. // *Матер. Междунар. конф. “Криология Земли: XXI век”*. Пущино, Россия, 29 сентября–3 октября, 2013. С. 155.
- Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н. и др. // *Докл. АН*. 2015. Т. 461. № 2. С. 184.
- Власов В.А., Заводовский А.Г., Нестеров А.Н. и др. // *Вест. Тюм. гос. ун-ва*. 2011. № 7. С. 73.
- Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш. и др. // *Матер. Четвертой конф. геокриологов России*. МГУ им. М.В. Ломоносова, 7–9 июня, 2011. Т. 1. С. 5.
- Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. *Газовые гидраты*. М.: Химия, 1980. 296 с.
- Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш., Решетников А.М. // *Криосфера Земли*. 2017. Т. 21. № 5. С. 55.
- Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш. и др. // *Матер. Четвертой конф. геокриологов России*. МГУ им. М.В. Ломоносова, 7–9 июня, 2011. Т. 1. С. 7.
- Гзиришвили Т.Г., Карцивадзе А.И., Окуджава А.М. *Гетерогенная нуклеация льда*. Тбилиси: Мецниереба, 1984. 140 с.