

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ ВИЗУАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОБРАЗОВАНИЯ/РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В СИСТЕМАХ ВОДА–НЕФТЬ

© Т. П. Адамова^{1,2}, А. Ю. Манаков^{1,3}, А. С. Стопорев^{1,3}

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный педагогический университет

³ Новосибирский государственный университет

E-mail: adamova@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 15 января 2019 г.

После доработки 25 февраля 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

В работе представлена конструкция установки для изучения образования и разложения газовых гидратов в системах вода–нефть с использованием визуального наблюдения и видеозаписи при увеличениях до 50, а также некоторые результаты, полученные с использованием этой установки. Приведена информация о скоростях роста гидратных пленок на границе вода–нефть, об особенностях морфологии образующихся при этом гидратных кристаллов и их агломератов, а также о происходящих во времени изменениях гидратных образований. Данный метод является прямым и наиболее информативным методом исследования процессов в подобных системах, полученные результаты могут найти применение при разработке методов борьбы с гидратообразованием в стволах нефтедобывающих скважин и промысловых трубопроводах.

Ключевые слова: *оптическая ячейка; газовые гидраты; нефть; рост кристаллов*

DOI: 10.1134/S0044461819050049

Газовые гидраты — это кристаллические соединения газа и воды, в одном объеме которых может содержаться до 170 объемов газа [1]. Скопления природных газогидратов залегают в придонных частях морей и океанов, а также в вечной мерзлоте. Запасы природного газа в газогидратной форме по разным оценкам составляют 10^{14} – 10^{16} м³ [2], что делает гидраты перспективным источником углеводородов. В нефтяной и газовой промышленности образование газовых гидратов в стволах скважин, аппаратуре и промысловых трубопроводах существенно осложняет добычу и может стать причиной серьезных аварий [3–5]. В нефтяной промышленности с необходимостью предотвращения образования гидратных пробок чаще всего сталкиваются при добыче нефти на шельфе и в районах с холодным климатом, что актуально в условиях России.

Концептуальные представления о механизме образования гидратов и гидратных пробок в многофазных потоках нефть–попутный газ–вода (рассол) рассмо-

трены в ряде работ [3–8]. Принимается, что образование гидрата происходит из эмульгированной в нефти воды или рассола на границе насыщенных газом нефти и воды. После нуклеации гидрата поверхность водных капель зарастает пленкой гидрата, после чего происходит постепенное утолщение этой пленки. В дальнейшем происходит слипание образовавшихся таким образом газогидратных частиц и образование гидратных пробок. Приведенный выше краткий обзор показывает, что изучение гидратообразования на границе вода–нефть является актуальной и практически значимой задачей. Прямым и наиболее информативным методом исследования подобных процессов являются визуальное наблюдение и видеорегистрация происходящих событий. Наблюдение за процессами нуклеации и роста гидратов в таких системах дает информацию о скоростях роста гидратных пленок, особенностях морфологии образующихся при этом гидратных кристаллов и их агломератов, а также о происходящих во времени изменениях гидратных

образований. Такая информация является критически важной для построения математических моделей гидратообразования в нефтяных дисперсных системах, что и определило интерес авторов данной работы к созданию аппарата для проведения подобных исследований.

Кратко рассмотрим примеры использования оптических ячеек, а также методов визуального наблюдения и видеорегистрации при исследовании газовых гидратов. Известно много конструкций ячеек, разработанных для исследования гидратов методом КР-спектроскопии. В работе [9] нуклеация гидрата метана исследовалась в заключенном в оправку горизонтальном лейкосапфировом цилиндре с внутренним объемом около 70 см^3 , максимальное рабочее давление 20 МПа. Авторы [10] для той же цели использовали малообъемную (1.25 см^3) вертикальную цилиндрическую ячейку, с торцов закрытую лейкосапфировыми окнами толщиной 6.4 и 16.6 мм. Рабочее давление ячейки до 34 МПа. КР-спектры и фотографии двойных гидратов водорода и бромиды тетрабутиламмония изучены в [11] с использованием большеобъемной (150 см^3) ячейки с рабочим давлением до 10 МПа [12]. Ячейка имела набор боковых окон для сквозного наблюдения, содержимое перемешивалось внутренним якорем, управляемым при помощи внешнего магнита. Большая серия работ японских авторов (например, [13]) выполнена на оптической ячейке сверхвысокого (до 500 МПа) давления с внутренним объемом 0.2 см^3 . Ячейка вертикальная, торцы прикрыты парой лейкосапфировых окон. Давление создается закачкой в ячейку жидкости (воды), необходимым газом ячейка заполняется до начала эксперимента. Для перемешивания содержимого в ячейку помещается рубиновый шарик, перемещаемый наклоном всей ячейки. Термостатирование жидкостное. Помимо снятия КР-спектров можно фиксировать происходящее в ячейке с использованием ССD-камеры.

Доступен большой объем информации по ячейкам, предназначенным для визуального (с использованием видео- и фоторегистрации) исследования процессов гидратообразования и морфологии роста кристаллов гидрата. Так, визуальное наблюдение морфологии кристаллов гидратов в вертикальной оптической ячейке с окнами представлено в работе [14]. Ячейка была снабжена рубашкой для жидкостного термостатирования и обдувом окон сухим азотом для предотвращения запотевания. Представлены данные по морфологии роста гидрата метана (кубическая структура I [1]), смешанного гидрата метана и пропана (кубическая структура II [1]) и смешанного ги-

драта метана и метилциклопентана (гексагональная структура III [1]). Для получения перегретого гидрата метана в оболочке из гидрата углекислого газа [15] использовалась толстостенная кварцевая трубчатая ячейка сверхвысокого давления, описанная в работе [16]. Размеры рабочей камеры $1 \times 3 \text{ мм}$ (диаметр и высота соответственно), реактор находится в термостатированной оправке. Редкий пример использования метода интерферометрии для изучения газовых гидратов представлен в работе [17]. Исследовалась толщина гидратной пленки, нарастающей на границе сжиженный фреон–вода. Образец помещался в полистирольную кювету, размещавшуюся в камере высокого давления. В обзоре [18] описаны результаты исследований кинетики гидратообразования и морфологии кристаллов газовых гидратов с использованием большеобъемных однотипных камер высокого давления емкостью от 180 до 1200 см^3 и рабочим давлением от 20 до 50 МПа. Камеры имеют 2–6 лейкосапфировых окон диаметром от 63 до 92 мм. Наибольший интерес представляют приведенные в работе фотографии висцерных (нитевидных) кристаллов гидрата. Следует отметить, что наличие в некоторых из этих камер возможности практически кругового обзора изучаемых объектов (6 окон по граням куба!) предоставляет уникальные возможности для получения высококачественных и подробных фотографий.

Созданы экспериментальные аппараты для исследования гидратов в более сложных системах, чем бинарные системы вода–гидратообразователь. В работе [19] описана установка, предназначенная для исследования вытеснения углекислым газом метана из гидрата метана. Камера высокого давления объемом 130 см^3 снабжена тремя стеклянными окнами высокого давления сверху и сбоку. Содержимое перемешивается магнитной мешалкой, термостатирование жидкостное. Вода подается в ячейку плунжерным насосом, а метан и углекислый газ дозируются из отдельных емкостей объемом 150 см^3 . Расход газа в этих объемах контролируется по весу. Конструкция камеры позволяет проводить как визуальные наблюдения, так и регистрацию КР-спектров образцов. В [20] представлены визуальные наблюдения образования и роста кристаллов гидрата метан + этан + пропан (мольное соотношение 90:7:3 в газовой смеси) на поверхности капли воды. Цилиндрическая ячейка высокого давления (25 и 20 мм диаметр и длина соответственно) изготовлена из нержавеющей стали, с торцов закрывается парой стеклянных окон. Ось наблюдения — горизонтальная. Термостатирование жидкостное, давление контролируется путем подачи газа-гостя из цилиндра через датчик давления и

регулирующий клапан. Удерживающий каплю воды тefлоновый держатель образца располагается внутри камеры, рост пленки гидрата наблюдается на поверхности этой капли. Были измерены скорости роста гидратной пленки и изучена морфология образующихся кристаллитов. Авторами [21] разработана вертикальная камера для исследований морфологии кристаллов гидрата, растущих в имитирующей морские осадки стеклянной микромодели, а также связанные с гидратообразованием изменения газопроницаемости этой модели. Данные по морфологии кристаллов регистрировались через микроскоп при помощи видео- и фотосъемки.

Таким образом, к настоящему времени накоплен значительный опыт исследований процессов гидратообразования при помощи экспериментальных ячеек с окнами для визуального наблюдения. Исследовались процессы роста гидратов на поверхностях контакта вода–газ и вода–прозрачная органическая жидкость. Однако подобные исследования для поверхности контакта вода–нефть представлены единичными работами, поскольку в видимом диапазоне подавляющее большинство природных нефтей непрозрачны, что накладывает ограничения на выбор возможных вариантов конструкции ячейки для визуального изучения процессов. В частности, для непосредственного наблюдения процесса могут использоваться только камеры с горизонтальной оптической осью. Так, в работах [22, 23] особенности роста гидратов в системах вода–нефть изучались в цилиндрических лейкосапфировых ячейках. Фото- и видеорегистрация процессов в ячейках подобной формы неизбежно сопровождается значительными искажениями картины и потерей информации. Следует отметить, что визуализация объектов и процессов в объеме нефти возможна и в ИК-диапазоне [24], однако в этом случае техника фото- и видеорегистрации существенно усложняется. В настоящей работе мы представляем разработанную и изготовленную экспериментальную ячейку для визуального изучения процессов гидратообразования на границе контакта вода–нефть.

Предварительные эксперименты показали, что конструкции, в которых водная и нефтяная фазы непосредственно соприкасаются с оптическими окнами, не вполне удобны в использовании. Во-первых, в такой конструкции фиксирована толщина исследуемого образца, что ограничивает возможности экспериментатора. Во-вторых, возмущающее действие газа, накачиваемого в ячейку, может привести к частичному размазыванию нефти по окну и ухудшению условий наблюдения. Указанных недостатков в значительной степени лишена конструкция, в которой оптическая

ячейка с образцом вставляется в камеру высокого давления. Именно такой вариант и был выбран при конструировании ячейки.

Разработанная и изготовленная установка состоит из оптической ячейки высокого (до 20 МПа) давления, блока контроля термодинамических условий (температура, давление) и блока фото/видеофиксации, состоящего из микроскопа/катетометра и осветительного блока (рис. 1). Контрольные блоки и штатив с микроскопом/катетометром располагаются на рабочем столе неподвижно, камера высокого давления с осветительной системой смонтирована на подвижной оптической скамье с линейными направляющими на роликовых сепараторах. Оптическая ячейка высокого давления представляет собой стальную камеру, изготовленную из стали 40Х13 с термостатирующей рубашкой, через которую прокачивается хладагент из жидкостного термостата. Рабочий объем ячейки высокого давления представляет собой горизонтально ориентированный цилиндр диаметром 32 мм и высотой $h = 45$ мм ($V = 36.2$ см³). С торцов рабочий объем закрывается вставленными в стальной обтюратор лейкосапфировыми окнами толщиной 15 мм.

Поле зрения представляет собой круг диаметром 22 мм. Уплотнение окна в обтюраторе осуществляется резиновой шайбой по торцу окна. Уплотнение контакта обтюратор–корпус осуществляется резиновым кольцом. Прижимающие обтюраторы — упорные винты изготовлены из железистой бронзы, чтобы уменьшить вероятность закусывания резьбы большого диаметра. В камере имеется три гнезда с металлическими обтюраторами, с уплотнениями из тefлона или свинца. В один из обтюраторов впаян капилляр, через который производится заполнение рабочего объема газом и сброс газа. Второй конец капилляра соединен с вентильно-манометрическим блоком. Давление в камере измеряется манометром Бурдона с точностью ± 0.1 МПа, при необходимости может использоваться другой тип датчика давления с присоединительной резьбой M20 \times 1.5. Температура внутри камеры контролируется с помощью хромель–алюмелевой термопары (тип К) с точностью $\pm 0.1^\circ$. Термопара введена в рабочий объем на раздавливаемом резиновом уплотнении через второе гнездо. Рабочий спай термопары может располагаться в необходимой точке внутри рабочего объема ячейки. Третье гнездо резервное, может использоваться при необходимости подключения дополнительных датчиков. Температура задается и контролируется жидкостным термостатом (КРИО-ВТ-12, ТЕРМЕКС, Россия). В качестве хладагента использовалась смесь воды и этиленгликоля.

Вся камера помещена в теплоизолирующий кожух. Чтобы избежать запотевания окон при охлаждении камеры ниже комнатной температуры, установлены дополнительные стеклянные окна на расстоянии 20 мм от лейкокапфировых окон, пространство между окнами изолировано от окружающей среды, внутрь него помещен осушитель. Для удобства юстировки перед микроскопом/катетометром камера вместе с осветителем может передвигаться на 250 мм вдоль оптической оси установки. Кроме того, держатель камеры позволяет юстировать ее положение и угол поворота в горизонтальной плоскости. Для загрузки образца используется оптическая кювета из стекла марки К-8 (Schott Glass BK7, рис. 1, в) в тefлоновом держателе. Кювета имеет форму параллелограмма и внутренние размеры $18 \times 13 \times 3$ мм.

Блок фото/видеофиксации представляет собой камеру TourTek UCMOS09000KPB-Special + TourTek Photonics fma050, в зависимости от решаемых задач

соединенную с микроскопом МБС-10 либо катетометром КМ-6. Программное обеспечение видеокamеры позволяет вести запись с контролем времени (точность до ± 0.5 с). Микроскоп закреплен на многофункциональном юстировочном штативе (рис. 1, б), допускающем перемещение по трем осям и поворот вокруг двух осей, перпендикулярных оптической оси установки. Изображение с камеры выводится на монитор компьютера. Освещение образца, помещенного в камеру, организовано с обоих торцов камеры высокого давления. Фронтальный источник света закреплен на объективе микроскопа, является многоточечным, организован через оптоволоконно и позволяет регулировать интенсивность светового потока. Задний осветитель — поляризованный светодиодный источник, оснащенный коллиматором, с возможностью регулировки интенсивности и площади светового потока. Задний осветитель укреплен на юстировочном основании, допускающем пере-

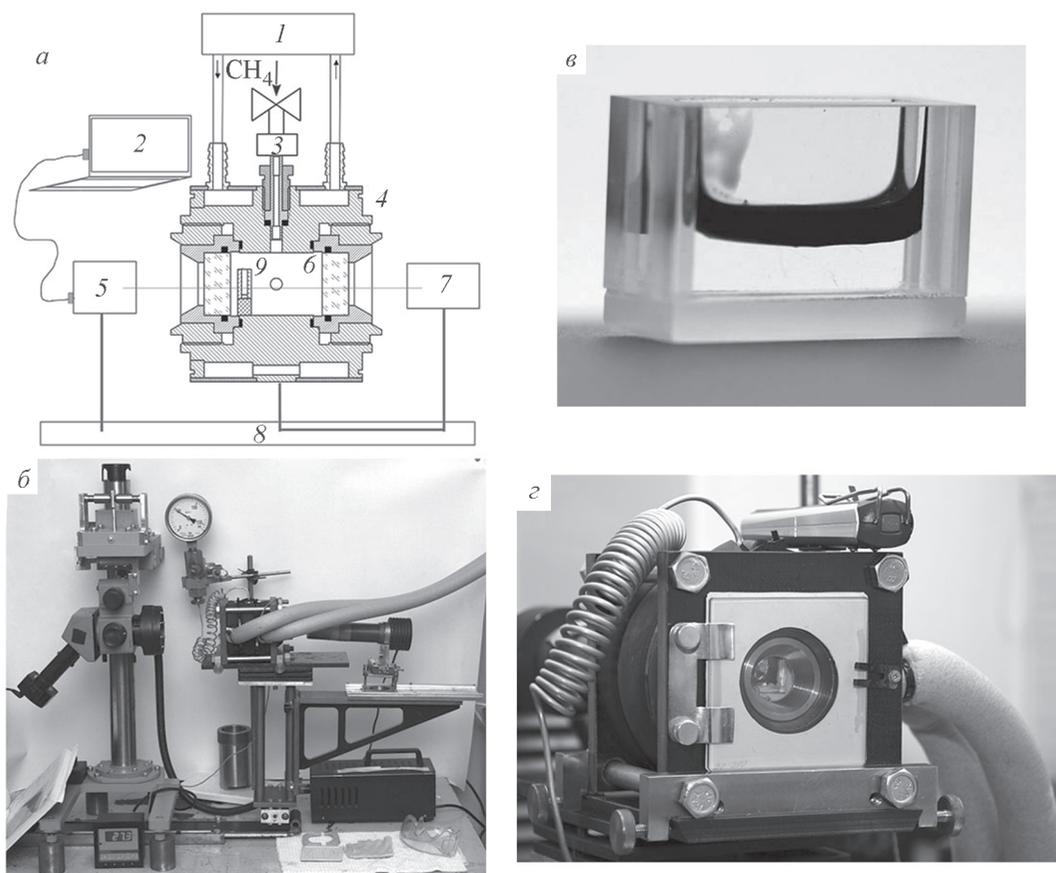


Рис. 1. Принципиальная схема установки (а); действующая система для оптических исследований газовых гидратов (общий вид установки) (б); кювета, содержащая воду и нефть (в); камера высокого давления (з).

1 — термостат; 2 — ПК; 3 — блок контроля давления и температуры; 4 — камера высокого давления; 5 — видеокамера, совмещенная с микроскопом и фронтальным осветителем; 6 — рабочий объем камеры; 7 — контрольный осветитель; 8 — оптическая скамья; 9 — кювета.

мещение по трем осям и поворот вокруг двух осей, перпендикулярных оптической оси установки. Таким образом, появляется возможность наблюдения процесса нуклеации и роста прозрачных кристаллов газового гидрата в проходящем и отраженном свете.

Специфика проведения экспериментов на данной установке заключается в организации (подборе) светового потока таким образом, чтобы при толщине жидкости 3 мм (длина оптического пути кюветы 3 мм) обнаружить кристаллы и пленки газовых гидратов толщиной 0.1–0.01 мм, находящиеся в объеме жидкости. При использовании более тонких кювет (длина оптического пути кюветы 1 мм) преобладают капиллярные эффекты (силы поверхностного натяжения), что вносит дополнительные сложности при постановке эксперимента. Также необходимо учитывать, что под давлением и при низкой температуре метан значительно изменяет показатель преломления. Общий разброс показателей преломления всех сред оптического луча варьируется от 1.000292 (для воздуха при нормальных условиях) и 1.05545 (для метана при 12.5 МПа и $T = -5^{\circ}\text{C}$) до 1.33–1.5–1.75 (вода, стекло, лейкосапфир соответственно). Поскольку установка в силу необходимости является разборной, обеспечение идеальной геометрии установка–оптический луч крайне проблематично. Тогда возникает необходимость коррекции углов падения и преломления света. Для решения этих задач служат разноплановые юстировочные штативы и платформы, компенсирующие отклонения хода луча от осветителя до микроскопа и камеры. Дополнительным преимуществом применения юстировочных штативов и платформ в совокупности с подвижным источником освещения является увеличение угла обзора, что позволяет «заглянуть под нефть», т. е. увидеть тончайшую пленку гидрата на границе раздела нефть–вода и сделать вывод о распространении пленки по всей площади поверхности. Таким образом, совокупность технических подходов и методических приемов позволяет детально видеть и проводить фото- и видеофиксацию кристаллов и пленок газовых гидратов, их рост, деградацию и плавление при различных термодинамических условиях.

Перед экспериментом в кювету последовательно помещали дистиллированную воду (200 мкл), сверху нефть (100 мкл), при необходимости образцы-вставки из различных материалов (рис. 1, в). Затем кювету, закрепленную в держателе, помещали в камеру высокого давления при комнатной температуре и герметично закрывали. Для предотвращения запотевания лейкосапфировых окон оба торца камеры через теплоизоляционные прокладки закрываются дополни-

тельными оптическими окнами на расстоянии 2–3 см от лейкосапфировых окон, в пространстве между окнами помещается осушитель. Внутренний объем аппарата промывался метаном, после чего устанавливалось рабочее давление газа. Образец выдерживался в течение 6–12 ч для насыщения воды и органической жидкости метаном. Далее с помощью термостата в камере устанавливалась необходимая постоянная температура. Эксперимент проводили при 12–13 МПа и температурах от -5 до 0°C , что соответствовало переохлаждению 15 – 20°C относительно равновесных условий гидрата метана. После установки рабочих температуры и давления в ячейке включалась непрерывная видеофиксация (видеозапись) процессов, происходящих в ячейке, с выводом на монитор и возможностью одновременной фотосъемки.

На представленной установке выполнено несколько серий экспериментов, результаты некоторых из них показаны в работе [25]. Проведены визуальные исследования роста гидрата метана на поверхностях раздела вода–метан, вода–насыщенная метаном органическая жидкость (декан, толуол) и вода–насыщенные метаном нефти (исследовано три типа нефтей). Эксперименты выполняли при переохлаждении 15 и 20°C . Как оказалось, процесс роста гидрата разделяется на две стадии: 1) разрастание пленки гидрата вдоль поверхности раздела фаз, 2) рост кристаллов гидрата в объеме водной фазы. Показано, что при переохлаждении 20°C средняя скорость роста пленки гидрата по поверхностям раздела вода–нефть варьируется в пределах 0.8 – 1.0 $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$, что несколько ниже средней скорости роста на поверхностях раздела вода–метан и вода–органическая жидкость (1.6 $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$). При переохлаждении 15°C скорость роста гидратной пленки на границе вода–нефть снижается до 0.3 $\text{мм}\cdot\text{с}^{-1}$. Протекание процессов на стадии 2 имело качественные отличия для переохлаждений 20 и 15°C . В первом случае игольчатые кристаллы росли в направлении нормали к поверхности раздела вода–нефть, при этом кристаллы прорастали до дна кюветы (рис. 2, а). При меньшем переохлаждении происходил рост небольшого числа ограненных кристаллов вблизи поверхности раздела фаз (рис. 2, б). Было обнаружено, что в некоторых случаях нуклеация гидрата происходила не на границе вода–нефть, а на стенках или дне кюветы. По всей вероятности, это связано с замедленной нуклеацией гидратов на границе вода–нефть и высокой активностью оптического стекла как центра гетерогенной нуклеации газовых гидратов. Обнаружено, что при образовании гидрата на поверхностях раздела вода–нефть в некоторых случаях может наблюдаться интенсивное разрастание

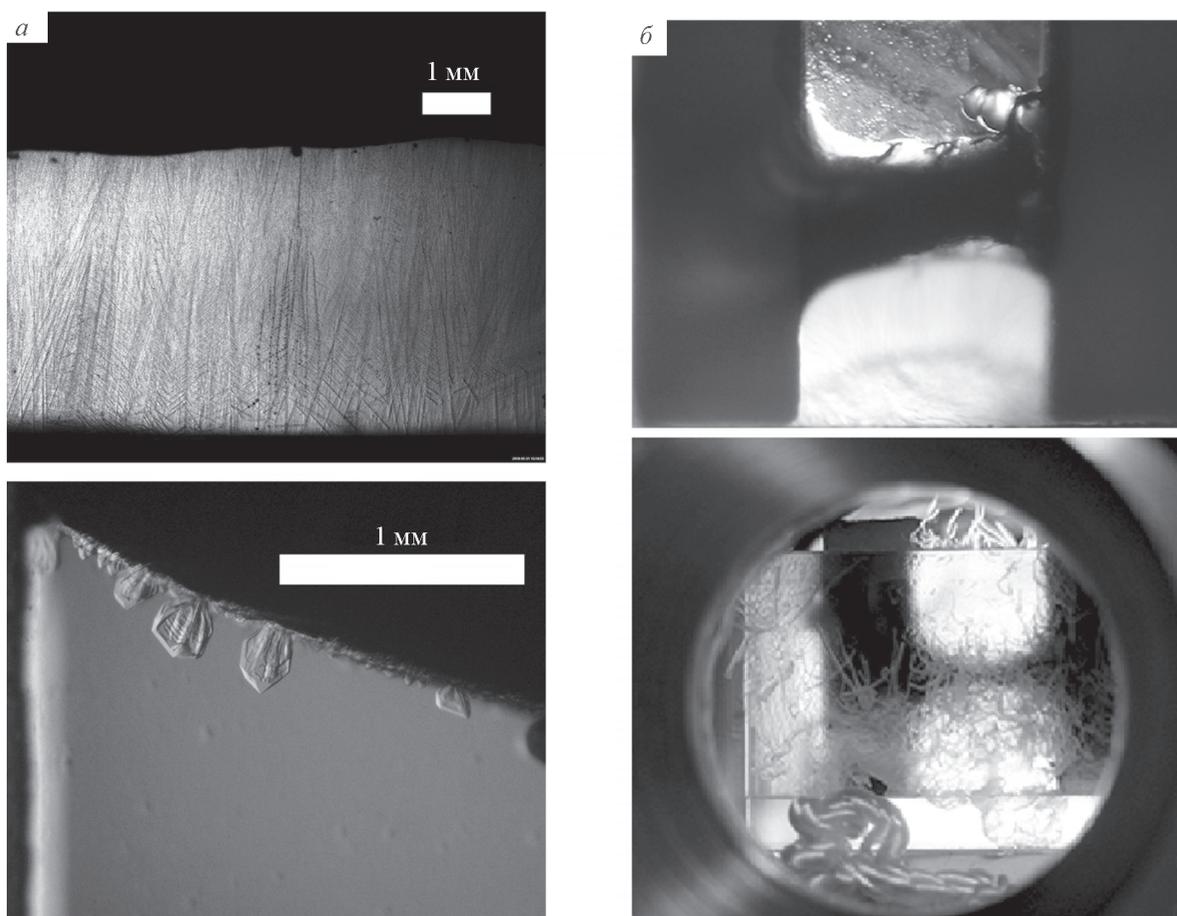


Рис. 2. Формы роста кристаллов гидрата метана на границе вода–нефть при $T = -4.7^{\circ}\text{C}$ и $P = 13.1$ МПа (верх) и при $T = 0^{\circ}\text{C}$ и $P = 13.2$ МПа (низ) (а); массивные формы роста гидрата метана на границе нефть–вода–тефлоновая вставка при $T = -5.5^{\circ}\text{C}$ и $P = 12.5$ МПа (верх), висцерные кристаллы гидрата метана, выросшие на границе нефть–вода–тефлоновая вставка при $T = -5.5^{\circ}\text{C}$ и $P = 12.5$ МПа (низ) (б).

гидрата по границе стенка кюветы–метан. Показано, что одним из факторов, блокирующих разрастание гидрата по стенкам кюветы, может быть наличие нафтеновых кислот (природных поверхностно-активных веществ) в нефтяной фазе. Кроме того, для тех же систем наблюдалось самопроизвольное внедрение нефтяных образований (капель, «змей») в объем водной фазы. Предположительно, такие образования формируются при затягивании нефти пучками игольчатых кристаллов гидрата за счет капиллярного эффекта.

Выводы

Проведено тестирование разработанного и изготовленного экспериментального аппарата и продемонстрирована его работоспособность и эффективность при проведении исследований гидратообразования на фазовой границе вода–нефть. Показано, что при переохлаждении 19.6°C скорость

роста гидратной пленки на границе вода–нефть в 1.5–2 раза ниже, чем на границе вода–метан и вода–декан. При уменьшении переохлаждения скорость роста снижается, а морфология образующихся кристаллов гидрата изменяется от игольчатой до полиэдрической.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-17-01085).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Адамова Татьяна Петровна, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2607-0571>

Манаков Андрей Юрьевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0214-8714>

Стопореv Андрей Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2323-0151>

Список литературы

- [1] Истомин В. А., Квон В. Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М. ИРЦ Газпром, 2004. 509 с.
- [2] Chong Z. R., Yang S. H. B., Babu P., Linga P., Li X. S. // *Appl. Energ.* 2016. V. 162. P. 1633–1652.
- [3] Sloan E. D. *Hydrate engineering. Henry L. Doherty series.* V. 21 / Ed. by J. Ben Bloys. Texas, Richardson, 2000. 89 p.
- [4] Sloan E. D., Koh C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases.* 3rd Ed. Boca Rator; London; New York: CRC Press, 2008. 752 p.
- [5] Aman Z. M., Koh C. A. // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. N 6. P. 1678–1690.
- [6] Sum A. K., Koh C. A., Sloan E. D. // *Energy & Fuels.* 2012. V. 26. P. 4046–4052.
- [7] Sum A. K., Koh C. A., Sloan E. D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 7457–7465.
- [8] Zerpa L. E., Salager J.-L., Koh C. A., Sloan E. D., Sum A. K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 188–197.
- [9] Parent J. S., Bishnoi P. R. // *Chem. Eng. Commun.* 1996. V. 144. N 1. P. 51–64.
- [10] Subramanian S., Sloan E. D. Jr. // *Fluid Phase Equilib.* 1999. V. 158. P. 813–820.
- [11] Hashimoto S., Sugahara T., Moritoki M., Sato H., Ohgaki K. // *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63. N 4. P. 1092–1097.
- [12] Sugahara T., Murayama S., Hashimoto S., Ohgaki K. // *Fluid Phase Equilib.* 2005. V. 233. P. 190–193.
- [13] Nakano S., Moritoki M., Ohgaki K. // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. V. 44. N 2. P. 254–257.
- [14] Smelik E. A., King H. E. // *Am. Mineral.* 1997. V. 82. N 1–2. P. 88–98.
- [15] Stern L. A., Hogenboom D. L., Durham W. B., Kirby S. H., Chou I.-M. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V 102. N 15. P. 2627–2632.
- [16] Chou I.-M., Pasteris J. D., Seitz J. C. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990. V. 43. N 3. P. 535–543.
- [17] Ohmura R., Kashiwazaki S., Mori Y. H. // *J. Cryst. Growth.* 2000. V. 218. N 2–4. P. 372–380.
- [18] Макогон Ю. Ф., Хольсти Дж. С. // *Рос. хим. журн.* 2003. Т. 47. № 3. С. 43–48.
- [19] Ota M., Morohashi K., Abe Y., Watanabe M., Inomata H. // *Energ. Convers. Manag.* 2005. V. 46. N 11–12. P. 1680–1691.
- [20] Saito K., Kishimoto M., Tanaka R., Ohmura R. // *Cryst. Growth Des.* 2010. V. 11. N 1. P. 295–301.
- [21] Muraoka M., Yamamoto Y. // *Rev. Sci. Instr.* 2017. V. 88. N 6. Art.064503.
- [22] Stoporev A. S., Semenov A. P., Medvedev V. I., Sizikov A. A., Gushchin P. A., Vinokurov V. A., Manakov A. Y. // *J. Cryst. Growth.* 2018. V. 485. P. 54–68.
- [23] Gao S. // *Energy & Fuels.* 2008. V. 22. P. 3150–3153.
- [24] Aspenes G., Høiland S., Borgund A.E., Barth T. // *Energy & Fuels.* 2009. V. 24. N 1. P. 483–491.
- [25] Huo Z., Freer E., Lamar M., Sannigrahi B., Knauus D. M., Sloan E. D. Jr. // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. N 17. P. 4979–4991.