= ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ И ПРОЦЕССОВ =

УДК 622.691.4.052:548.562

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРОПАНА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ЛЬДА В ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© Л. С. Поденко¹, А. О. Драчук^{1,2}, Н. С. Молокитина¹

 ¹ Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН, 625026, г. Тюмень, ул. Малыгина, д. 86
² Тюменский государственный университет, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6 E-mail: lpodenko@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 25 октября 2019 г. После доработки 2 августа 2020 г. Принята к публикации 24 августа 2020 г.

Изучена кинетика образования гидратов пропана, имеющих кристаллическую структуру КС-II, характерную для природных газов, в замороженных водных растворах поливинилового спирта. Обнаружено многократное превышение скорости перехода воды в гидрат пропана в замороженных водных растворах поливинилового спирта по сравнению с обычным льдом. Методом ядерного магнитного резонанса исследован переход воды в жидкое состояние при гидратообразовании в процессе плавления льда в замороженных водных растворах поливинилового спирта. Установлено, что в замороженных водных растворах поливинилового спирта при плавлении льда формируются микрокристаллы гидратов пропана меньшего размера по сравнению с гидратами пропана, образованными в замороженной воде при одинаковых условиях гидратообразования.

Ключевые слова: кинетика гидратообразования; морфология газового гидрата; плавление льда; поливиниловый спирт; замороженные растворы DOI: 10.31857/S0044461821010072

Газовые гидраты способны при сравнительно небольших давлениях концентрировать большие объемы газа [1]. Так, при образовании одного объема гидратов природного газа поглощается свыше 170 объемов газа. Это обстоятельство инициировало разработку технологий транспортирования, хранения и утилизации природных и техногенных газов в форме газовых гидратов [2]. Однако развитие газогидратных технологий сдерживается отсутствием способов получения природных газовых гидратов с высокой скоростью и степенью гидратообразования. При температурах выше температуры плавления льда начало образования газовых гидратов часто происходит с большой (порядка нескольких часов) задержкой, известной как индукционный период гидратообразования [1]. При образовании гидратов в дисперсном льду при его плавлении [3, 4] этот период существенно меньше. Однако в этом случае гидраты растут значительно медленнее, чем, например, в водных растворах поверхностно-активных веществ [5] или «сухой воде» [6]. Причиной низкой массовой скорости гидратообразования является формирование на поверхности непрореагировавшей воды корки, состоящей из гидрата, слабопроницаемой для гидратообразующего газа [4]. Ранее нами показано, что введение в состав замороженной воды поливинилового спирта (ПВС) может многократно увеличить скорость и степень ее перехода в гидрат метана при плавлении льда [7]. Однако механизм влияния поливинилового спирта на кинетику образования газовых гидратов при плавлении замороженных водных растворов (3BP) поливинилового спирта остается неизученным. Во многом это обусловлено тем, что не изучено влияние поливинилового спирта на морфологию газовых гидратов, образующихся при плавлении льда в замороженных водных растворах поливинилового спирта. Практически отсутствуют данные о динамике перехода воды в жидкое состояние при гидратообразовании в процессе плавления льда. Также остается неизученным образование гидратов структуры КС-ІІ в замороженных водных растворах поливинилового спирта, которая характерна для гидратов природных газов.

Цель работы — установление характера влияния поливинилового спирта на морфологию газовых гидратов, образующихся при плавлении льда в его замороженных водных растворах; на кинетику образования гидратов структуры КС-II; на кинетику перехода воды в жидкое состояние при одновременном протекании процессов гидратообразования и плавления льда.

Экспериментальная часть

Для приготовления водных растворов поливинилового спирта использовали поливиниловый спирт средняя молекулярная масса которого составляла 86 000 г.моль⁻¹.

Дисперсии замороженных водных растворов поливинилового спирта и льда получали механическим измельчением предварительно замороженных при температуре 253 К водных растворов поливинилового спирта и дистиллированной воды. Содержание поливинилового спирта в растворе составляло 1.0 и 3.0 мас%. Для приготовления молотого льда и дисперсий замороженного водного раствора поливинилового спирта дистиллированную воду и растворы поливинилового спирта замораживали при температуре 253 К, а затем при этой же температуре измельчали в бытовом блендере VX2050 со скоростью 18 700 об мин⁻¹ в течение 30 с. Для получения гидратов и изучения кинетики их роста использовалась фракция с размером частиц замороженных водных растворов поливинилового спирта или льда 80-140 мкм, выделенная при просеивании молотых образцов через набор сит при температуре окружающей среды 253 К.

Ядерно-магнитные релаксационные измерения выполнены на импульсном ЯМР-релаксометре Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц. В эксперименте реализована импульсная последовательность Карра–Парселла–Мейбум–Гилла (СРМG) для определения времени спин-спиновой релаксации *T*₂ с интервалом между импульсами 3.5 мс. Обработку кривых спада ядерной намагниченности проводили с помощью полиэкспоненциальной аппроксимации:

$$A = \sum_{1}^{n} A_i \exp[-t/(T_2)_i],$$

где A_i — максимальная амплитуда *i*-той компоненты ядерной намагниченности.

Полученные значения A_i и $(T_2)_i$ использовали для расчета средневзвешенного времени релаксации $(T_2)_{av}$:

$$(T_2)_{\rm av} = \sum_{1}^{n} A_i(T_2)_i / A_0,$$

где $A_0 = \sum_{i=1}^{n} A_i$.

Определение содержания жидкой воды в образцах, содержащих гидраты пропана и (или) льда, выполняли сравнением максимальной амплитуды сигнала ядерного магнитного резонанса эталонного образца с амплитудой сигнала ядерного магнитного резонанса измеряемого образца A_0 . В качестве эталонного образца применяли водный раствор сульфата меди. Концентрация раствора подбиралась таким образом, чтобы время релаксации T_2 раствора было близким ко времени (T_2)_{ау} измеряемого образца.

В качестве газа-гидратообразователя использовался технический пропан (мол%: C₂H₆ — 1.2, C₃H₈ — 95, С₄H₁₀ — 3.8). Схема экспериментальной установки для получения гидратов и изучения кинетики их роста методом *P*–*V*–*T* приведена в работе [8]. Гидраты получали в стеклянном реакторе объемом около 10.5 см³. Габариты реактора позволяли помещать его в ячейку ЯМР-релаксометра, в которой поддерживалась заданная температура (с точностью $\pm 0.2^{\circ}$), и проводить ядерно-магнитные измерения. При проведении ядерно-магнитных измерений из реактора предварительно извлекали термопару. Прозрачный реактор позволял дополнительно визуально контролировать состояние образцов при получении гидратов. При проведении традиционных измерений давления, объема, температуры реактор помещали в криостат, заполненный водным раствором диэтиленгликоля. Для получения гидратов в реактор загружали примерно 150 мг замороженного водного раствора поливинилового спирта либо молотый лед. Загрузку проводили в термостатируемой камере Teledor при температуре 265.2 К. Далее реактор вакуумировали и заправляли газом до заданного давления. После заправки реактора газом (время заправки не превышало 2 мин) реактор с образцами помещали в термостат с температурой 273.2 либо 274.2 К. Образование гидратов происходило в изохорных условиях. Получение гидратов продолжали в течение 300 мин. Каждый эксперимент повторяли со свежеприготовленными образцами не менее 3 раз.

Количество пропана, поглощенного при образовании гидратов к моменту времени *t* после заправки реактора газом, рассчитывали по уравнению

$$\Delta n = \frac{V}{R} \left[\left(\frac{P}{zT} \right)_0 - \left(\frac{P}{zT} \right)_t \right], \text{ моль,}$$
(1)

где *V*, *P* и *T* — объем газа, давление и температура в реакторе соответственно; *R* — универсальная газовая постоянная; *z* — сжимаемость газа, для вычисления которой использовалось уравнение состояния Пенга–Робинсона.

Полагая, что состав образующихся гидратов пропана определяется стехиометрическим соотношением $C_3H_8 \cdot 17H_2O$, рассчитывали степень перехода воды в гидрат α (масса воды в гидрате/начальная масса воды в образце):

$$\alpha = \frac{17\mu\Delta n}{m},\tag{2}$$

где µ — молярная масса воды, *m* — начальная масса воды в образце, загруженном в реактор.

При проведении ядерно-магнитных измерений исходные образцы готовили так же, как при прове-

дении традиционных измерений давления, объема, температуры. Единственное отличие заключалось в том, что реактор помещали не в криостат, а в ячейку ЯМР-релаксометра.

Изображения образцов замороженных водных растворов поливинилового спирта и воды, выдержанных в условиях образования гидратов пропана, получены с помощью оптического микроскопа Motic DM 111 Digital Microscopy. Образцы готовили следующим образом. Воду либо растворы поливинилового спирта наносили на предметные стекла при комнатной температуре. Затем предметные стекла с нанесенной на них жидкостью охлаждали до температуры 265.2 К. После этого предметные стекла с замороженной жидкостью загружали в металлический реактор объемом 60 см³. Загрузку проводили при температуре 265.2 К. Далее реактор вакуумировали, заправляли газом до давления около 300 кПа, нагревали в термостате до 274.2 К и выдерживали в течение 1 сут в изохорных условиях (на протяжении этого времени сохранялись условия гидратообразования). Затем реактор охлаждали до 265.2 К и после этого снижали давление газа до атмосферного (при этом Р-Т параметры находились в области стабильного состояния гидрата). Для получения снимков предметные стекла с образцами извлекали из реактора в холодильной камере. Снимки сделаны при температуре 265.2 К. Прикосновение тонким нагретым металлическим щупом к различным участкам поверхности образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта либо замороженной воды, извлеченных из реактора, приводило к активному выделению газа, что свидетельствовало о значительном содержании в них гидратов пропана.



Рис. 1. Изображения характерных фрагментов образцов замороженной воды (*a*) и водного раствора поливинилового спирта (1 мас%) (*б*), выдержанных в атмосфере пропана (давление 300 кПа) при температуре 274.2 К в течение 1 сут.

Обсуждение результатов

На изображениях гидратов, полученных с использованием поливинилового спирта, видны вытянутые, хаотично расположенные кристаллы с поперечным размером около 10 мкм (рис. 1). Микрокристаллы образцов гидрата, полученных в замороженной воде, в массе менее вытянуты и имеют значительно большие размеры, достигающие 40 мкм. Следует отметить, что замораживание водных растворов поливинилового спирта при умеренно низкой температуре (ниже температуры плавления льда не более чем на несколько десятков градусов) приводит к формированию гетерогенной системы, включающей кристаллы льда микрометровых размеров, разделенных незамерзшей жидкой микрофазой, содержащей высококонцентрированный поливиниловый спирт [8, 9]. По-видимому, наличие жидкой микрофазы с высококонцентрированным спиртом, окружающей микрокристаллы льда, препятствовало агрегации микрокристаллов гидрата в процессе гидратообразования, что способствовало формированию в замороженном водном растворе поливинилового спирта микрокристаллов гидрата меньшего размера по сравнению с замороженной водой.

Нами проведены эксперименты, направленные на установление температуры плавления льда в замороженном водном растворе поливинилового спирта в условиях гидратообразования. С этой целью в реактор загружали образцы замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) при температуре 265.2 К, откачивали воздух и заправляли пропаном (начальное давление 300 кПа). Затем реактор с образцом медленно нагревали в термостате со скоростью 2 град·ч⁻¹ в изохорных условиях и фиксиро-



Рис. 2. Изменение давления пропана (1) и разности температур [ΔT — между температурой замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) и температурой в термостате] (2) в зависимости от температуры термостата при нагреве реактора в изохорных условиях.

вали зависимость разности температур $\Delta T = T_{ob} - T_T$ (где T_{ob} , T_T — температура образца и температура в термостате соответственно) от температуры термостата. Температура образцов оставалась близкой к температуре термостата при нагреве образцов приблизительно до температуры плавления обычного льда (273.2 K) (рис. 2). Дальнейший нагрев реактора приводил к появлению эндотермического пика плавления льда вблизи температуры 273.2 К. Это свидетельствовало о том, что температура плавления льда замороженного водного раствора поливинилового спирта в условиях гидратообразования была близка к температуре плавления обычного льда при атмосферном давлении.

Нагрев образцов выше 273.2 К приводил к появлению экзотермического пика образования гидратов. При температуре выше температуры плавления льда давление в реакторе резко снижалось в результате значительного увеличения скорости гидратообразования. Подобное поведение гидратов отмечалось ранее для обычного льда [3, 4].

Средневзвешенное время спин-спиновой релаксации и амплитуда сигнала ядерного магнитного резонанса для образцов, содержащих воду в твердом состоянии [в виде гидрата и (или) льда], были на порядок меньше, чем для образцов с водой в жидком состоянии (табл. 1). Следовательно, при сопоставимом содержании воды в жидкой и твердой фазах основной вклад в регистрируемый сигнал ядерного магнитного резонанса вносила жидкая вода. На основании полученных значений амплитуды сигнала ядерного магнитного резонанса была рассчитана доля жидкой воды (по отношению к суммарному ее содержанию) (D_w) для образцов молотого льда и замороженных водных растворов поливинилового спирта С (3 мас%), выдержанных в атмосфере пропана (начальное давление 300 кПа) при температуре 274.2 К в течение 1 ч и 14 ч соответственно. При этом считали, что вкладом в регистрируемый сигнал ядерного магнитного резонанса от воды в твердой фазе можно пренебречь. Полученные таким образом значения доли жидкой воды в исследованных образцах — 0.54 и 0.15 соответственно были близки к значениям доли жидкой воды, рассчитанным для этих образцов на основании данных о степени перехода воды в гидрат (1 – α) — 0.56 и 0.17 соответственно (табл. 1). Это свидетельствует о том, что основной вклад в сигнал ядерного магнитного резонанса изученных образцов вносит жидкая вода, образованная при плавлении льда. В дальнейшем метод ядерного магнитного резонанса был использован для определения содержания жидкой воды в исследованных образцах.

Таблица 1

Значения ядерно-магнитных релаксационных параметров для образцов с одинаковым содержанием воды (125 мг) Начальное давление пропана 420 кПа

Образец	Температура в ячейке ЯМР-релаксометра, К	Средневзвешенное время спин-спиновой релаксации, мс	Амплитуда сигнала ядерного магнитного резонанса, отн. ед.	Конечная степень перехода воды в гидрат пропана, отн. ед.
Жидкая вода	274.2	1120	1.00	
Молотый лед	272.2	29	0.04	
Гидрат пропана/жидкая вода *	274.2	101	0.54	0.44
Гидрат пропана/лед	272.2	21	0.04	0.68
Жидкий раствор полививинилового спирта (3 мас%)	274.2	740	0.98	
Замороженный водный раствор поли- винилового спирта (3 мас%)	272.2	19	0.03	
Гидрат пропана/жидкий раствор поли- винилового спирта (3%)*	274.2	41	0.15	0.83
Гидрат пропана/замороженный водный раствор поливинилового спирта (3%)**	272.2	20	0.03	0.83

* Образец молотого льда либо замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) соответственно предварительно выдерживали в атмосфере пропана 1 ч (в случае молотого льда) и 14 ч [в случае замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%)] при температуре 274.2 К.

** Образец молотого льда либо замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) соответственно выдерживали в атмосфере пропана 14 ч при температуре 274.2 К, затем охлаждали до 243.2 К (для замораживания непрореагировавшей воды) и нагревали до 272.2 К.

Эксперименты по изучению динамики изменения количества жидкой воды в процессе гидратообразования при плавлении льда проводили следующим образом. Реактор с образцами, загруженными при 265.2 К, помещали в термостат с температурой 265.2 К, где их выдерживали в течение 0.5 ч. После этого реактор быстро (примерно за 10 с) извлекали из термостата и помещали в ячейку ЯМР-релаксометра, где поддерживалась температура 273.2 либо 274.2 К. В случае проведения экспериментов в атмосфере пропана предварительно из реактора с образцами откачивали воздух и напускали пропан (начальное давление задавали равным примерно 420 либо 320 кПа). Гидратообразование протекало в изохорных условиях.

Спустя ~60 с после того как реактор с образцами был помещен в ячейку релаксометра, наблюдали появление сигнала ядерного магнитного резонанса жидкой воды, образованной в результате плавления льда. Температура образцов к этому моменту достигала температуры плавления льда. Также сразу после напуска газа наблюдали снижение давления в реакторе в результате гидратообразования. Плавление льда при температуре 273.2 К, по-видимому, происходило в результате выделения тепла фазового перехода при



Рис. 3. Изменение содержания жидкой воды *D*_w для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) (*1*) и молотого льда (*2*, *3*) в реакторе с пропаном (*1*, *2*) и воздухом (*3*), помещенных в ячейку *ЯМР*-релаксометра с температурой 274.2 К.

Начальная температура образцов 265.2 К, начальное давление пропана 420 кПа.

4, 5 — изменение давления пропана в реакторе для молотого льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта соответственно. гидратообразовании, как это наблюдалось в случае образования гидратов метана в замороженном водном растворе поливинилового спирта [7].

Молотый лед в атмосфере воздуха полностью расплавился в течение примерно 30 мин (рис. 3). В случае ЗВР ПВС содержание жидкой воды возрастало в течение примерно 35 мин (рис. 3, кривая 1). Это свидетельствует о том, что скорость плавления льда превышала скорость перехода в гидрат жидкой воды, образованной в результате плавления льда. Мы оценили долю воды, перешедшей в гидрат в течение первых 35 мин гидратообразования. Оценка основана на данных изменения давления в реакторе и предположении о том, что температура газа в реакторе в процессе гидратообразования была близка к температуре плавления льда 273.2 К. Согласно проведенной оценке, доля воды, перешедшей в гидрат в течение 35 мин после начала гидратообразования, составляла примерно 0.34 и 0.12 для молотого льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта соответственно. При этом согласно данным, полученным с помощью ядерно-магнитных измерений, на этот момент доля воды в жидком состоянии составляла 0.59 и 0.84 соответственно. Следовательно, лед в образцах замороженного водного раствора поливинилового спирта, находящихся в атмосфере пропана, в основном растаял в течение примерно 35 мин. Далее наблюдали уменьшение содержания жидкой воды в образцах в результате ее перехода в гидрат (рис. 3). Основное время гидратообразования для образцов, содержащих поливиниловый спирт, составляло около 50 мин.

Замена молотого льда на дисперсию замороженного водного раствора поливинилового спирта по-



Рис. 4. Изменение степени перехода воды в гидрат пропана для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) (2, 4) и молотого льда (1, 3), предварительно охлажденных до 265.2 К и затем выдержанных при температуре 274.2 К (начальное давление пропана 420 кПа) (1, 2) и при температуре 273.2 К (начальное давление пропана 320 кПа) (3, 4) в изохорных условиях.

зволяет существенно увеличить степень перехода воды в гидрат (табл. 2). Так, в случае молотого льда степень перехода воды воды на момент времени гидратообразования 50 мин составляла лишь 0.4 (при температуре в термостате 274.2 К и начальном давлении пропана 420 кПа), а для замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) — на 50% больше. Уменьшение концентрации поливинилового спирта от 3 до 1 мас% не привело к существенному изменению степени перехода воды в гидрат (табл. 2).

На основании полученных данных для степени перехода воды в гидрат была рассчитана скорость

Таблица 2

Степень перехода воды в гидрат пропана для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта и молотого льда, предварительно охлажденных до 265.2 К и затем выдержанных в атмосфере пропана при заданной температуре

Исходный образец	Температура в термостате, К	Начальное давление пропана, кПа	Степень перехода воды в гидрат на момент времени гидратообразования 50 мин, отн. ед.
Молотый лед	273.2	320	0.25
Замороженный водный раствор поливинилового спирта (1%)	273.2	320	0.49
Замороженный водный раствор поливинилового спирта (3%)	273.2	320	0.50
Молотый лед	274.2	420	0.42
Замороженный водный раствор поливинилового спирта (3%)	274.2	420	0.60



Рис. 5. Изменение скорости перехода воды в гидрат пропана для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) (1, 3) и молотого льда (2, 4), предварительно охлажденных до 265.2 К и затем выдержанных при температуре 274.2 К (начальное давление пропана 420 кПа) (1, 2) и при температуре 273.2 К (начальное давление пропана 320 кПа) (3, 4) в изохорных условиях.

перехода воды в гидрат dα/dt для исследованных образцов. Для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта скорость перехода воды в гидрат была в несколько раз больше, чем для молотого льда, в течение почти всего основного времени гидратообразования (рис. 5). По-видимому, наличие в воде, образованной при плавлении льда, поливинилового спирта препятствовало агрегированию поликристаллов гидрата и формированию непроницаемой для газа гидратной корки. Это могло способствовать росту скорости образования гидратов в замороженных водных растворах поливинилового спирта.

Обращает на себя внимание качественное различие кинетических кривых гидратообразования для исходных образцов молотого льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта (рис. 4, 5). В случае молотого льда скорость гидратообразования достигала максимального значения сразу после напуска пропана и затем монотонно снижалась. В случае замороженного водного раствора поливинилового спирта максимум скорости гидратообразования наблюдали спустя примерно 30 мин после напуска пропана.

Появление зародыша гидрата в воде, не содержащей примесей, приводит к быстрому росту гидрата на поверхности раздела газ-жидкость вплоть до момента образования сплошной гидратной корки, препятствующей поступлению гидратообразующего газа к непрореагировавшей воде [1]. По-видимому, в случае воды, содержащей поливиниловый спирт, увеличение при гидратообразовании концентрации полимера на фронте кристаллизации гидрата ограничивало скорость роста отдельных зародышей гидратов. Вследствие этого массовая скорость гидратообразования увеличивалась лишь спустя некоторое время, необходимое для формирования значительного числа зародышей (стадия зародышеобразования).

Гидраты в водных растворах поверхностно-активных веществ, спиртов и некоторых водорастворимых полимеров могут расти с высокой скоростью на стенках реактора выше межфазной границы раствор-газ в статических условиях (без перемешивания) по так называемому capillary-driven hydrate formation mechanism [10]. Можно предположить, что высокая скорость гидратообразования при плавлении замороженного водного раствора поливинилового спирта обусловлена ростом гидрата на стенках реактора. Однако визуальное наблюдение за гидратообразованием пропана показало, что выше уровня засыпки замороженного водного раствора поливинилового спирта образование гидрата на стенках реактора не происходило. После окончания гидратообразования и полного оттаивания льда образец занимал практически тот же объем, что и исходная засыпка замороженного водного раствора поливинилового спирта. Это свидетельствует о том, что образованный в замороженном водном растворе гидрат имел пористое строение.

Выводы

Замена молотого льда на дисперсию замороженного водного раствора поливинилового спирта позволяет в разы увеличивать скорость и степень перехода воды в гидрат структуры КС-II (гидрат пропана) при гидратообразовании в условиях плавления льда. Наличие поливинилового спирта (1 мас%) в замороженной воде может способствовать формированию в ней микрокристаллов газовых гидратов меньшего размера по сравнению с обычной замороженной водой. Полученные результаты свидетельствуют о возможности и перспективности использования дисперсий замороженных водных растворов поливинилового спирта для повышения эффективности технологий хранения и транспортирования природных углеводородных газов в форме газовых гидратов.

Финансирование работы

Работа выполнена по госзаданию, согласно Плану НИР 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).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Поденко Лев Степанович, к.ф.-м..н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9911-9532

Драчук Андрей Олегович, к.ф.-м..н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7385-9727

Молокитина Надежда Сергеевна, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4606-2544?lang=en

Список литературы

- [1] *Sloan E. D., Koh C. A.* Clathrate Hydrates of *Natural* Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. P. 113–149.
- [2] Horiguchi K., Watanabe S., Moriya H., Nakai S., Yoshimitsu A., Taoda A. Completion of natural gas hydrate (NGH) overland transportation demonstration project // Proceedings of the 7th Int. Conf. on Gas Hydrates. Edinburgh, Scotland, UK (July 2011). Paper N P5.053.
- [3] Hwang M. J., Wright D. A., Kapur A., Holder G. D. An experimental-study of crystallization and crystalgrowth of methane hydrates from melting // J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 1990. V. 8. P. 103–116. https://doi.org/10.1007/BF01131291
- [4] Stern L. A., Kirby S. H., Durham W. B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice // Science. 1996. V. 273. N 5283. P. 1843–1848. https://doi.org/10.1126/science.273.5283.1843
- [5] Манаков А. Ю., Пеньков Н. В., Родионова Т. В., Нестеров А. Н., Фесенко Е. Е. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов// Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 845–869. [Manakov A. Yu., Penkov N. V., Rodionova T. V.,

Nesterov A. N., Fesenko E. E. Kinetics of formation and dissociation of gas hydrates // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 9. P. 845–869.

https://doi.org/10.1070/RCR4720].

- [6] Wang W., Bray C. L., Adams D. J., Cooper A. I. Methane storage in dry water gas hydrates // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 11608–11609. https://doi.org/10.1021/ja8048173
- [7] Мельников В. П., Поденко Л. С., Драчук А. О., Молокитина Н. С. Получение гидратов метана в дисперсных замороженных водных растворах поливинилового спирта // ДАН. 2019. Т. 487. № 2. С. 164–168.

https://doi.org/10.31857/S0869-56524872164-168 [*Mel'nikov V. P., Podenko L. S., Drachuk A. O., Molokitina N. S.* Production of methane hydrates in dispersed frozen aqueous solutions of polyvinyl alcohol // Doklady Chem. 2019. V. 487. Part 1. P. 198– 202. https://doi.org/10.1134/S0012500819070073].

- [8] Поденко Л. С., Нестеров А. Н., Драчук А. О., Молокитина Н. С., Решетников А. М. Образование гидратов пропана в замороженной сухой воде // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 10. С. 1552–1558 [Podenko L. S., Nesterov A. N., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Reshetnikov A. M. Formation of propane hydrates in Frozed dry water // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 10. P. 1509–1514. https://doi.org/10.1134/S1070427213100078].
- [9] Лозинский В. И. Криотронное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655 [Lozinsky V. I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. N 7. Р. 641–655. http:// dx.doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000399].
- Okutani K., Kuwabara Y., Mori Y. H. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. N 1. P. 183–194. http://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.012