

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Томин Андрей Сергеевич

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ
ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СВЕРХЗВУКОВОЙ
КОНДЕНСАЦИЕЙ И ИНИЦИИРОВАННОЙ ТЕПЛОВЫМИ
ИМПУЛЬСАМИ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Выпускная квалификационная работа

Научный руководитель:
д. ф.-м. н., Файзуллин М.З.

Екатеринбург 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ	8
1.1. Общие сведения	8
1.2. Строение гидратов	11
1.3. Стабильность газовых гидратов	16
1.3.1. Влияние давления	17
1.3.2. Фазовые диаграммы.....	18
1.4. Методы получения.....	21
2. Кинетика кристаллизации переохлажденных жидкостей.....	24
3. Материалы и методы исследования	28
3.1. Сверхзвуковые сопла.....	29
3.2. Методы исследования.....	36
4. Исследование нестационарной нуклеации в присутствии искусственно внесенных кристаллических центров.....	39
Выводы.....	41
5. Исследование влияния газосодержания аморфных конденсатов на кинетику кристаллизации.....	42
Выводы.....	46
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	49

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Исследование кинетики фазовых превращений в аморфных слоях льда, насыщенных газом, актуально как для формирования фундаментальных представлений о механизме распада сильно неравновесных метастабильных систем, так и для создания новых способов получения газовых гидратов с целью разработки экономичных и безопасных технологий хранения и транспорта природного газа и водорода. Подход к изучению кинетики фазовых превращений при распаде сильно неравновесных газонасыщенных водных конденсатов, а также свойств формирующихся в этих условиях газовых гидратов, является новым и оригинальным в мировой науке. Предварительные опыты со слоями аморфного льда, насыщенного пропаном, показали, что использование сверхзвукового осаждения существенно влияет на газонасыщение и границы устойчивости неравновесных водно-газовых конденсатов.

Данная работа направлена на изучение условий формирования газовых гидратов при инициированной тепловыми импульсами взрывной кристаллизации низкотемпературных слоев аморфного льда, насыщенного газом. Она послужит важным вкладом в исследование процесса образования, устойчивости и релаксации сильно неравновесных метастабильных конденсированных фаз. Результаты исследования существенно дополняют фундаментальные представления о поведении и свойствах веществ в метастабильном состоянии. Новые данные о свойствах гидратов компонентов природного газа, их границах устойчивости, о кинетике их образования и разложения будут полезны для решения всего комплекса практических задач, связанных с этими соединениями: использование энергетического ресурса природных газовых гидратов, возможности их использовании в качестве своеобразных контейнеров для хранения и транспорта газа, предотвращение техногенного образования газовых гидратов.

Цель работы: Экспериментальное исследование условий формирования и границ устойчивости газовых гидратов, полученных при нагревании неравновесных аморфных водно-газовых слоев. Для исследования выбраны

аморфные бинарные системы H_2O-CH_4 , $H_2O-C_2H_6$, $H_2O-C_3H_8$ и H_2O-CO_2 , приготовленные осаждением сверхзвуковых пучков на охлаждаемую жидким азотом подложку.

Задачи:

1. Исследовать влияние условий осаждения на кинетику кристаллизации аморфной воды;
2. Исследовать влияние присутствия кристаллической фазы в аморфной воде на кинетику кристаллизации;
3. Исследовать влияние газосодержания на кинетику кристаллизации бинарных систем H_2O-CH_4 , $H_2O-C_2H_6$, $H_2O-C_3H_8$ и H_2O-CO_2 ;
4. Установить условия формирования и границы устойчивости гидратов бинарных систем H_2O-CH_4 , $H_2O-C_2H_6$, $H_2O-C_3H_8$ и H_2O-CO_2 .

Практическая значимость работы

Результаты исследования существенно дополняют фундаментальные представления о поведении и свойствах веществ в метастабильном состоянии. Новые данные о свойствах гидратов компонентов природного газа, их границах устойчивости, о кинетике их образования и разложения будут полезны для решения всего комплекса практических задач, связанных с этими соединениями. Это включает использование энергетического ресурса природных газовых гидратов, возможности их использования в качестве своеобразных контейнеров для хранения и транспорта газа, предотвращение техногенного образования газовых гидратов.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Методом низкотемпературного осаждения сверхзвуковых пучков разреженного водяного пара и газа (метан, этан, пропан, диоксид углерода) на охлаждаемую жидким азотом подложку получены слои аморфного льда и газонасыщенные слои аморфного льда. При нагревании полученных образцов с постоянной скоростью исследована кинетика кристаллизации и установлено, что

увеличение газосодержания аморфного образца приводит к повышению температуры окончания кристаллизации, но не влияет на температуру стеклования.

2. Исследовано влияние искусственно внесенных кристаллических центров на температуры стеклования и кристаллизации неравновесных аморфных слоев. Обнаружено, что присутствие в аморфной фазе готовых кристаллических центров приводит к появлению дополнительных экзотермических пиков на кривой ДТА, понижает температуру начала кристаллизации, но не влияет на температуру стеклования и окончания кристаллизации.

3. Исследованы стеклование и кристаллизация неравновесных аморфных слоев при различных параметрах осаждения. Обнаружено, что температуры стеклования и кристаллизации не зависят от давления водяного пара на входе в сверхзвуковое сопло и от толщины образца в диапазонах 0,6 – 10 кПа и 100–400 мкм, соответственно.

4. Экспериментально установлены условия формирования и границы устойчивости гидратов метана, этана, пропана и диоксида углерода в газонасыщенных слоях аморфного льда, полученных низкотемпературным осаждением сверхзвуковых пучков разреженного водяного пара и газа; обнаружено существование метастабильного пересыщенного состояния газовых гидратов.

Апробация результатов

Основные результаты, приведенные в настоящей работе, были представлены на следующих конференциях: Международная конференция «Фазовые превращения в углеводородных флюидах: теория и эксперимент» (г. Москва, 2016); I-ая Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем» (г. Москва, 2016); XXI Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством акад. РАН А.И. Леонтьева «Проблемы газодинамики и тепломассобмена в энергетических установках» (г. Санкт-Петербург, 2017); V Российская

конференция с элементами научной школы для молодых ученых «Метастабильные состояния и флуктуационные явления» (г. Екатеринбург, 2017); III Всероссийская конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (г. Ялта, 2018); XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) (г. Москва, 2018); Седьмая российская национальная конференция по теплообмену (РНКТ7) (г. Москва, 2018); XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19) (г. Екатеринбург, 2018); International conference Mechanisms and non-linear Problems of nucleation and Growth of crystals and thin films (г. Санкт-Петербург, 2019); IV Всероссийская конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (г. Ялта, 2019); XX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20) (г. Екатеринбург, 2019).

Представленные работы были выполнены при поддержке: РФФИ (проект 15-08-02734 А «Кинетика распада сильно неравновесных метастабильных состояний аморфного льда и физические основы нового метода получения газовых гидратов низкотемпературной конденсацией сверхзвуковых молекулярных пучков», 2015-2017 гг., руководитель Файзуллин М.З., проект 18-08-00352 А «Исследование процессов конденсации и кристаллизации при гидратообразовании в сверхзвуковых струях», 2018-2020 гг, руководитель Файзуллин М.З., проект 18-38-00443 мол-а «Исследование влияния скорости нагревания на температуры фазовых переходов аморфных водно-газовых слоев, полученных сверхзвуковым низкотемпературным осаждением, и формирование газовых гидратов», 2018-2019 гг., руководитель Томин А.С.) и Программы фундаментальный исследований УрО РАН (проект 15-1-2-7 «Критический теплоперенос и экстремальные флуктуации при неравновесных фазовых переходах в энерго- и теплоносителях», 2016 г., руководитель Коверда В.П.)

Основные результаты о проделанной работе были опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие во всех этапах экспериментальной работы: модернизация экспериментальной установки, получение образцов, подготовка и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных. Все проделанные работы производились под началом научного руководителя М.З. Файзуллина либо после консультации с ним. Большая помощь, содействие и консультации оказаны А.В. Виноградовым. Общее руководство работой осуществлялось заведующим лабораторией фазовых переходов и неравновесных процессов В.П. Ковердой.

Экспериментальные исследования слоев аморфного льда и аморфных смесей вода-метан и вода-пропан проводились автором совместно с А.В. Виноградовым под непосредственным руководством М.З. Файзуллина. Также, в результате совместных работ А.В. Виноградова, М.З. Файзуллина и автора, выполнена разработка и внедрение сверхзвуковых сопел, идея применения которых была предложена В.П. Ковердой. Автор совместно с А.В. Виноградовым принимал непосредственное участие в получении образцов и первичной обработке экспериментальных данных.

Под руководством автора студентами Ю.И. Михайловой и В.И. Стахеевым получены аморфные смеси вода-этан и вода-диоксид углерода; исследована кинетика кристаллизации образцов; обработаны экспериментальные данные дифференциально-термического анализа и диэлектрических свойств. Эти эксперименты выполнены на основе идей, сформулированных в предшествующих работах В.П. Коверды, В.П. Скрипова, В.Н. Скокова, М.З. Файзуллина, Н.М. Богданова и А.В. Виноградова.

1. ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ

1.1. Общие сведения

Газовые гидраты – твердые кристаллические вещества, являющиеся классическими представителями клатратных соединений [1, 2]. Они образуются при определенных термодинамических условиях в результате включения молекул газа в построенные молекулами воды полости каркаса. При нарушении этих условий, молекулы «гостей», удерживаемые в ажурном водяном каркасе слабыми силами Ван-дер-Ваальса [3], покидают его, вследствие чего гидрат разлагается на воду и газ с поглощением тепла [4]. Способностью образовывать гидраты обладают все гидрофобные газы и легколетучие органические жидкости, молекулы которых имеют размеры в пределах 3,8 - 9,2 Å (Ar , N_2 , O_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , *изо*- C_4H_{10} , Cl_2 , CS_2 , галогенопроизводные углеводородов $C_1 - C_4$ и т.д.), а также некоторые гидрофильные соединения (CO_2 , SO_2 , окись этилена, тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон), взаимодействие которых с водой достаточно.

Газовые гидраты относятся к обширному классу молекулярных соединений – нестехиометрическим соединениям. Эти соединения известны еще с 1811 г., когда Х. Дэви [5] впервые получил гидрат хлора, насыщая им воду при температуре 0°C. Р. Дэ Форкран и П. Вилляр обнаружили гидраты многих газов, в том числе CH_4 и He [6, 7, 8].

Название клатраты (лат. «clathratus» - помещенный в клетку) было дано в 1948 г. Г. М. Пауэллом [9]. Клатраты в общем виде описываются с помощью формулы (1.1):



где X – молекула газа, n – число молекул воды.

Основные концепции клатратной химии, которые сформулировал Г. М. Пауэлл, стимулировали развитие новых работ в этой области, которые привели к ряду открытий и дали начало осознанным исследованиям надмолекулярных

образований. Статистико-термодинамические исследования клатратов Дж. Х. Ван-дер-Ваальса (внук) и Дж. С. Платтеу [10], Р. Баррера и В. И. Стюарта [11] показали, каким образом они могут объединяться в термодинамически устойчивую фазу при полном отсутствии валентных химических связей между молекулами исходных компонентов.

При относительно небольших давлениях (до 10 – 30 МПа), гидрат природного газа может существовать вплоть до температур 20 – 25°C. Наиболее типичные температуры его образования лежат ниже 15 – 20°C. Область существования гидрата метана ограничивается температурой 47,7°C при давлении ~500 МПа [12].

У газовых гидратов отсутствует химическая связь, так как при их образовании не происходит пространственного перераспределения электронной плотности в молекуле и спаривания валентных электронов. Силы Ван-дер-Ваальса очень малы, но благодаря их росту по мере сближения молекул энергия связи в клатратной молекуле равна около 20 – 40 кДж/моль. Отличие кристаллических решеток газового гидрата от льда заключается в том, что без наличия молекул «гостя», в виду ее термодинамической нестабильности, кристаллическая решетка газового гидрата не может существовать. Кроме того, хотя лед и образует ажурную решетку гексагональной структуры, однако образуемые им полости канального вида небольшого размера могут вместить только маленькие молекулы газа типа водорода и гелия. В тоже время величины многих физических параметров (теплоемкость, плотность, модули Пуассона и Юнга) гидратов и гексагонального льда близки между собой [6]. Различия наблюдаются только по некоторым свойствам, таким как коэффициенты электро- и теплопроводности, линейного термического расширения и статические диэлектрические постоянные.

Природные газовые гидраты впервые были обнаружены в результате исследований академика А. А. Трофимука, член-корреспондента РАН Н. В.

Черского и Ю. Ф. Макогона и профессора Э. А. Бондарева. В дальнейшем исследования активно продолжались Ю. Ф. Макогоном [7, 8].

Интерес к исследованию свойств гидратов связан также с огромным влиянием состояния природных газовых гидратов на климат нашей планеты. Выделение метана в атмосферу при разработке газогидратных месторождений либо при относительно небольших изменениях внешних термобарических условий может привести к серьезным изменениям климата на Земле, вызванным парниковым эффектом.

Газовые гидраты при добыче газов образуются естественным образом, как в скважинах, так и в трубопроводах. Это может привести к аварийным ситуациям в связи с резким уменьшением пропускной способности труб. Методам борьбы с техногенным гидратообразованием посвящено много работ в различных странах [13, 14, 15, 16, 17].

В работе [18] и некоторых других монографиях описаны свойства газовых гидратов, основные условия и закономерности их образования, представлены механизмы образования газовых гидратов и типы их кристаллизации. Большое внимание уделено физико-химическим методам изучения как искусственно полученных, так и природных газовых гидратов. Температура термодинамически-равновесного состояния гидрата метана при атмосферном давлении составляет $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. В 1992 г. В. А. Истоминым и В. С. Якушевым [19] впервые обнаружено, что гидрат метана может образовывать самосохраняющиеся метастабильные состояния при атмосферном давлении в температурном диапазоне от -5 до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдаемые в природе и получаемые экспериментально.

В настоящее время фазовые диаграммы большинства газогидратных систем, представляющих научный и практический интерес, (гидраты легких углеводородов, инертных газов, диоксида углерода и др.) подробно изучены до давлений $10 - 15$ кбар [20]. Установлены основные равновесные кристаллические структуры газовых гидратов. Можно считать окончательно сложившимися представления об их клатратной природе.

Исследованию свойств газовых гидратов, полученных в термодинамически равновесных условиях, посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические работы. Среди них важное место занимают исследования кинетики нуклеации и роста гидратов [21, 22, 23, 24]. Для исследования термодинамических и кинетических свойств гидратов успешно используется молекулярно-динамическое моделирование [25, 26].

1.2. Строение гидратов

В 1949 г. немецким кристаллохимиком М. Штакельбергом опубликована первая структурная работа, относящаяся к гидрату сернистого газа [27]. Хотя сама структура оказалась неточной, сущность газовых гидратов была вскрыта в этой работе правильно. Американский ученый В. Клауссен в 1951 г. обратил внимание на то, что в данной структуре имеются неправдоподобно малые углы (60°) между водородными связями. Он собрал структуру с параметрами кубической ячейки около 17 \AA – *кубическую структуру II (КС-II)*, исходя из того, что угол между *H*-связями должен быть близок к $109,5^\circ$ и их длина не должна сильно отличаться от $2,8 \text{ \AA}$ (как в обычном льду). Известные в то время две группы гидратов с мольным соотношением вода-газ (гидратное число) $6 - 8$ и $15 - 20$ были объяснены Клауссеном в рамках этой структуры (табл. 1.1).

Штакельберг подтвердил эту структуру экспериментально методом рентгеноструктурного анализа. К тому времени ему удалось исправить и структуру гидрата сернистого газа, которая оказалась также кубической, но с параметром $\sim 12 \text{ \AA}$ (*КС-I*). В работе Л. Полинга и Р. Марша была так же обнаружена *КС-I* на примере гидрата хлора.

Таблица 1.1 – Водные клатратные каркасы, найденные среди газовых гидратов

Тип, пространственная группа	Параметры ячейки a, c (Å), плотность полого каркаса ρ , г/см ³	Формула элементарной ячейки	Гидратное число h	Примеры гостевых молекул
Кубическая I КС-I Pm3n	$a = 12,0$ $\rho = 0,796$	$6T \cdot 2D \cdot 46H_2O$	$7\frac{2}{3}$ $5\frac{3}{4}$	цикло- C_3H_6 CH_4, Xe, H_2S
Кубическая II КС-II Fd3m	$a = 17,1$ $\rho = 0,812$	$8H \cdot 16D \cdot 136H_2O$	17 $5\frac{2}{3}$	SF_6, TGF, CCl_4 Ar, Kr
Гексагональная III (структура H) ГС-III P6/mmm	$a = 12,3$ $c = 10,2$ $\rho = 0,768$	$E \cdot 2D' \cdot 3D \cdot 34H_2O$	34	$CH_3C_6H_{11} + H_2S$
Тетрагональная I ТС-I P4 ₂ /mnm	$a = 23,5$ $c = 12,3$ $\rho = 0,757$	$4P \cdot 16T \cdot 10D \cdot 172H_2O$	8,6	Br ₂

Из молекул воды можно строить рыхлые и близкие по энергии структуры благодаря тетраэдрической координации и гибкости H -связи по длине и по углу. У наиболее устойчивой структуры – Ih (обычный лед), все длины связей и углы между ними практически одинаковы и равны $2,76 \text{ \AA}$ и $109,5^\circ$ соответственно. Но, несмотря на очень низкий для твердого тела коэффициент упаковки, полости в этой структуре невелики и могут включать в себя лишь такие малые молекулы, как H_2 и He . Еще ряд структур может образоваться при небольших искажениях длины H -связей и углов между ними: более плотные, чем лед Ih (льды высокого давления) и более рыхлые (клатратные каркасы). Эти каркасные структуры в большинстве своем имеют полиэдрическое строение. Самым выгодным полиэдром является пентагондодекаэдр, так как угол между его H -связями (108°) мало отличается от тетраэдрического и даже ближе к валентному углу в $104,5^\circ$, характерному для молекул воды в свободном состоянии. Тем не менее, в клатратных каркасах D -полость, из-за наличия в ней оси пятого порядка, вынуждена сочетаться с энергетически менее выгодными полостями. Наиболее часто встречаются 14- и 16-гранные полости, реже – 15- и 20-гранники с 12 пентагональными и 2,3,4,8 гексагональными гранями соответственно. Эти полости часто условно называют большими, в отличие от додекаэдра и D' -полости, называемых малыми (табл. 1.2, рис. 1.1).

Таблица 1.2 – Типы полостей-полиэдров, встречающихся в водных клатратных каркасах

Полость	<i>D</i> (12-эдp)	<i>T</i> (14-эдp)	<i>P</i> (15-эдp)	<i>H</i> (16-эдp)	<i>E</i> (20-эдp)
Число вершин	20	24	26	28	36
Число ребер	30	36	39	42	54
Число граней	12 (5^{12})	14 ($5^{12}6^2$)	15 ($5^{12}6^3$)	16 ($5^{12}6^4$)	20 ($5^{12}6^8$)
Свободные диаметры полостей, Å	5,2	5,32	6,1	6,6	9,6
		6,4	7		7,3
Объем многогранника, Å ³	168	230	260	290	-

Обозначение $5^{12}6^2$ и им подобные расшифровываются так: 14-эдp имеет 12 пентагональных и 2 гексагональные грани.

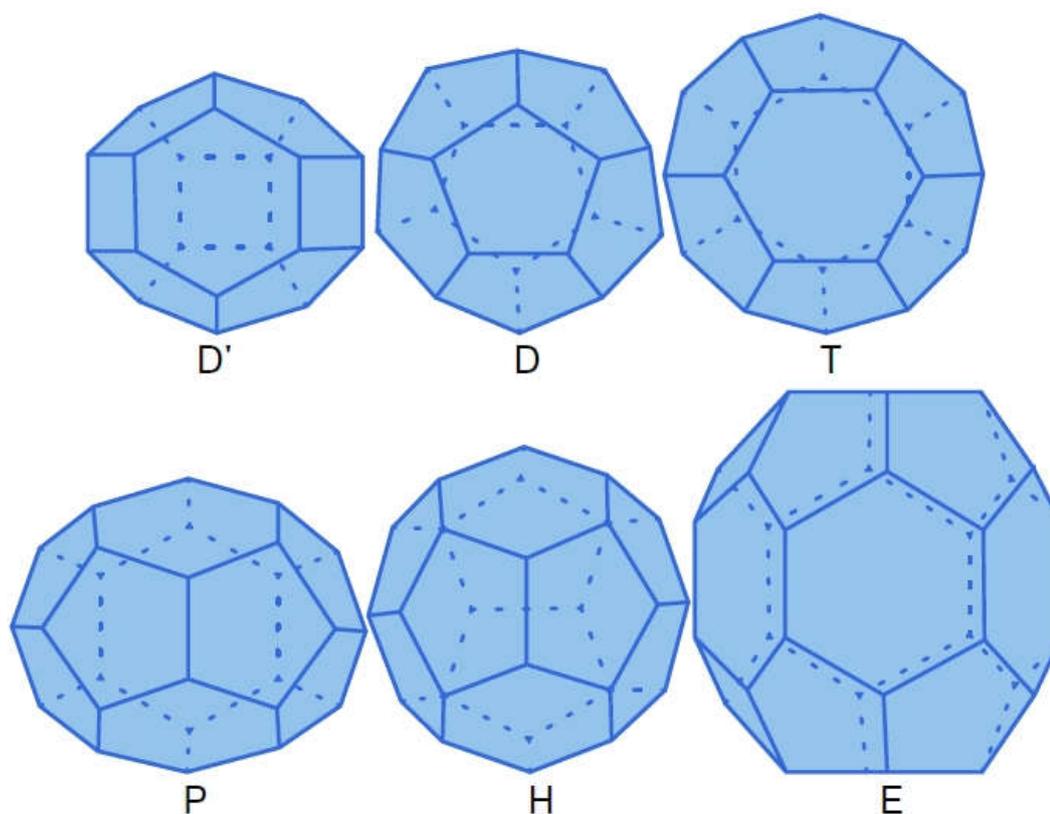


Рисунок 1.1. Полости-многогранники в водных клатратных каркасах (в вершинах многогранников расположены центры атомов кислорода, ребро является водородной связью)

В настоящее время известно больше полутора десятка клатратных каркасов [28]. Среди них в газовых гидратах найдены такие клатратные каркасы, как *КС-I*, *КС-II*, *ГС-III* и *ТС-I* (табл. 1.1).

Структурный фрагмент *КС-I* на примере гидрата метана изображен на рис. 1.2.

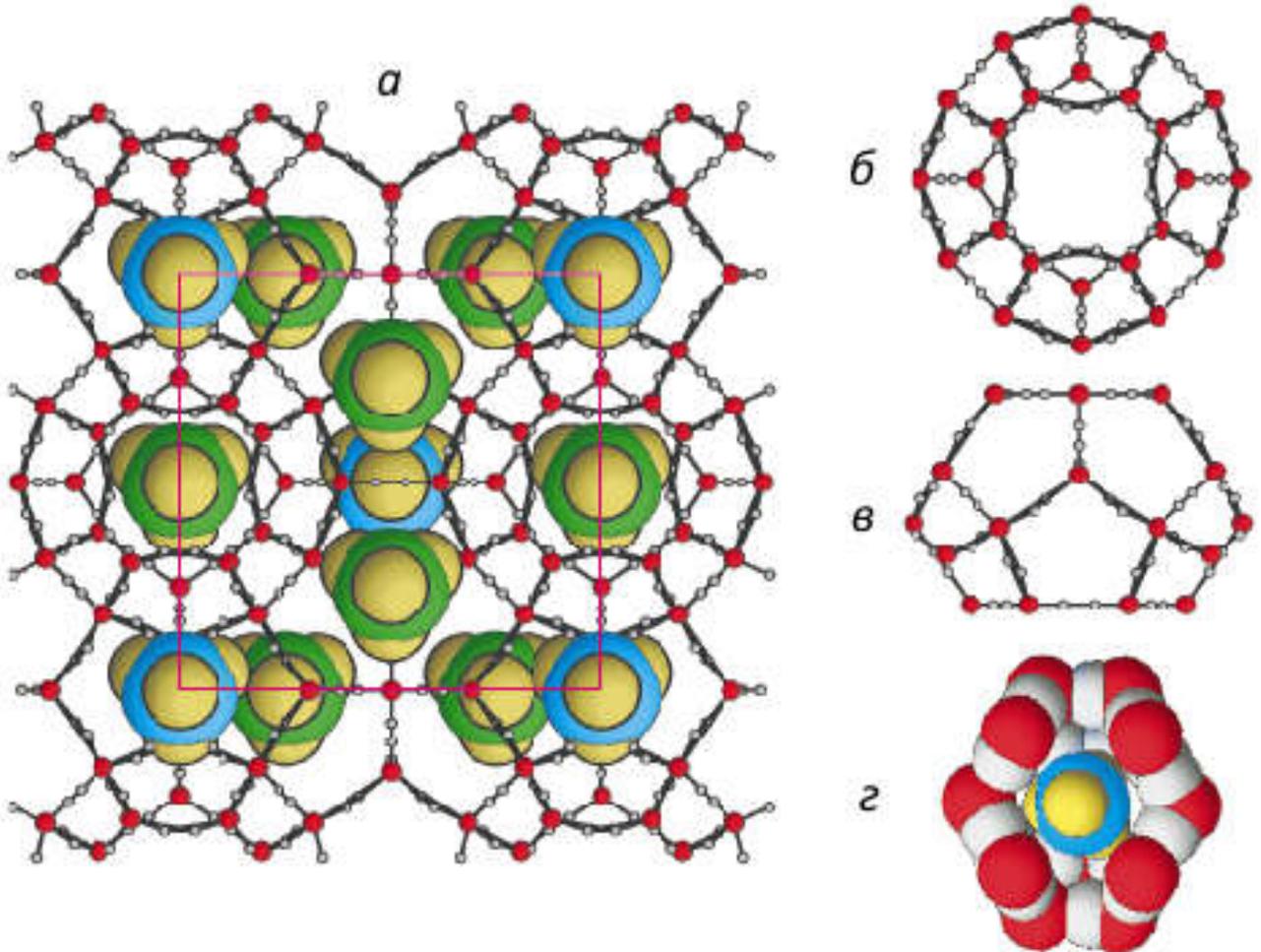


Рисунок 1.2 – Структурный фрагмент *КС-I* гидрата метана, где а) структурный фрагмент *КС-I* с молекулами метана в *D*- и *T*-полостях; б), в) *T*-полость, г) *D*-полость с включенной молекулой метана в ван-дер-ваальсовых очертаниях хозяйской и гостевой подсистем

Колонки из спаренных по гексагонам *T*-полостей расположены параллельно ребрам куба, соединяясь между собой плотнейшим образом пентагональными гранями. Оставшееся пространство между колонками представляет собой пентагондодэкаэдрическую *D*-полость. Таким образом, в *КС-I* только два типа

полостей: большие T - и малые D -полости в соотношении 3:1. Центральный додекаэдр развернут на 90° по отношению к додекаэдрам в вершинах. Гидратное число (стехиометрию) при полной занятости одним гостем X всех полостей (1.2), а так же только больших полостей (1.3) легко получить из формулы элементарной ячейки (отношение числа молекул воды к общему числу полостей, занятых одним гостем):

$$X \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O \quad , \quad (1.2)$$

$$X \cdot 7 \frac{2}{3} H_2O \quad . \quad (1.3)$$

Приблизительно в такой последовательности можно описать и остальные водные клатраты [28].

Большой вклад в структурные исследования внесли работы американского ученого Г. Джеффри с сотрудниками, которые изучали гидраты пералкилониевых солей, оказавшиеся родственными газовым гидратам. К одной из исследованных ими структур, тетрагональной I ($ТС-I$), относится гидрат брома.

Существует обширный изотипизм среди каркасных структур воды (как плотных, так и клатратных) и кристаллических фаз кремнезема, кремния и германия в силу тетраэдрической координации этих частиц. Для Si была найдена $КС-I$, а для Ge – $КС-II$ со щелочными металлами Na и K в качестве гостей. Решетки, аналогичные водным каркасам $КС-I$ и $КС-II$, были открыты на клатрасилах (меланофлогит и додекасил-3С). В 1984 г. же была найдена гексагональная структура H (додекасил-III), аналогов которой не было среди газовых гидратов. Но в 1987 г. канадскими учеными во главе Дж. Рипмеестером, было установлено, что в этих случаях образуются изотипные додекасилу-III клатратные гидраты [27]. Такая структура обозначается как гексагональная III ($ТС-III$).

1.3. Стабильность газовых гидратов

Ранее упоминалось, что вода из-за тетраэдрической координации способна строить близкие по энергии структуры и, очевидно, стабилизироваться будет та из них, полости которой наилучшим образом соответствуют размерам молекул-гостей. Однако по этой же причине достаточно и небольших изменений условий равновесия (концентрации, давления, температуры) для того, чтобы один и тот же гость мог стабилизировать разные каркасы. Образование нескольких полигидратов одним и тем же гостем при изменении его концентрации убедительно показано в системах вода - соли пералкилониевых оснований. Например, в системе вода - фторид тетраизоамиламмония все три полигидрата ($i-Am_4NF*38H_2O$, $i-Am_4NF*32H_2O$ и $i-Am_4NF*27H_2O$), изменяющие свой состав, как видно, в интервале 96,4-97,4 мол.% воды, имеют разные структуры (ромбическая, $ТС-I$, $ТС-III$ соответственно), что подтверждено РСА; четыре полигидрата образуются в системе с бромидом тетрабутиламмония: $Bu_4NBr*36H_2O$, $Bu_4NBr*32H_2O$, $Bu_4NBr*26H_2O$, $Bu_4NBr*24H_2O$; по два гидрата ($КС-I$ и $КС-II$) найдено в системе вода - циклопропан и вода - триметиленоксид ($ТМО$) (молекулы $ТМО$ и циклопропана имеют промежуточные размеры, то есть способны стабилизировать большие полости T в $КС-I$ и большие полости H в $КС-II$, поэтому при изменении условий равновесия можно получить и тот и другой гидрат).

Из сказанного следует, что малые молекулы (4,2-5,6 Å) должны лучше стабилизировать $КС-I$, большие (до 7,2 Å) - $КС-II$, а еще более крупные (до 9,2 Å) - $ТС-III$. Однако в последнем случае для образования термодинамически устойчивых соединений недостаточно заполнения только больших E -полостей, так как большое количество имеющихся в этой структуре малых полостей, если они вакантны (молекулы-гости таковы, что занимают только большие полости), делают ее неустойчивой. Поэтому значительная часть малых полостей должна быть заполнена молекулами вспомогательного гостя (например, малые D' - и D -полости в $ТС-III$ заняты вспомогательным газом - ксеноном; малые гости не могут

конкурировать с большими за *E*-полость из-за существенно меньшего ван-дер-ваальсового взаимодействия) с образованием двойных гидратов. Что касается гидратов, в которых гостями являются молекулы одного сорта, то оказалось, что структура *KC-II* из-за относительно высокого содержания малых додекаэдрических полостей и хорошей их стабилизации в случае таких малых молекул, как O_2 , N_2 , Ar и Kr (3,8-4,0 Å), становится более выгодной.

В недавней работе немецкого ученого В. Кухса с соавторами экспериментально показано, что в больших полостях *KC-I* и *KC-II* может разместиться по две молекулы азота[27]. Очевидно, что в полости *H* расположиться двум молекулам выгоднее, чем в чуть меньшей полости *T*, и поэтому гидраты *KC-II* с малыми гостями устойчивее, чем гидраты *KC-I*. Для гидратов с более крупными молекулами (H_2S , Xe и др.) выгоднее структура *KC-I*.

1.3.1. Влияние давления

Важной особенностью водных клатратных каркасов является то, что они состоят из двух типов полостей: больших и малых, причем для стабильности структуры большие полости должны быть заняты практически полностью, в то время как малые могут быть полностью вакантны. Поскольку в различных гидратных структурах отношение малых полостей к большим варьируется в широких пределах, то коэффициенты упаковки образующихся гидратов для разных структур будут значительно отличаться друг от друга (0,47÷0,60). Таким образом, согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона (1.4), поведение гидратов под давлением тоже будет разное - от дестабилизации гидратов *KC-II* со стехиометрией 1:17 (например, для гидратов $TF\Phi \cdot 17H_2O$ $dT/dp = - 2,5$ К/кбар) до существенной стабилизации для гидратов *KC-I* (например, для $C_2H_4O \cdot 6,7H_2O$ $dT/dp = 7,0$ К/кбар).

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}, \quad (1.4)$$

где T - абсолютная температура, ΔV , ΔH - изменение объема и энтальпии в реакции разложения гидрата.

Если же в двойном гидрате $КС-II$ каждый гость заполняет соответствующую ему полость, то выше становятся и коэффициент упаковки и dT/dp (например, для гидрата $ТГФ*0,5Pr_4NF*16H_2O$ $dT/dp = 10$ К/кбар). В структуре этого гидрата большие H -полости заняты средними по размеру молекулами тетрагидрофурана, а малые полости занимают катионы тетрапропиламмония.

1.3.2. Фазовые диаграммы

На рис. 1.3 и 1.4 изображена P, T -фазовая диаграмма системы метан – вода, которая показывает области устойчивости гидратов метана в интервале до 250 бар и до 15 кбар[27].

Как видно на рис. 1.3, гидрат, образующийся при небольших значениях давления, оказывается устойчивым, если термобарические условия расположены справа снизу от линий трехфазных моновариантных равновесий (ihg , lhg , ilh). Таким образом, если созданы условия, отвечающие такой области устойчивости, то гидрат рано или поздно образуется (при достаточном количестве газа и воды). При очень высоких давлениях наступает момент, когда объем гидратной фазы и фазы продуктов разложения становится одинаковым и, следовательно, кривая разложения гидрата (lhg) проходит через максимум ($47,7^\circ$ С при 5 кбар). При достижении точки Qh наблюдается излом на кривой разложения гидрата, что трактуется как образование нового гидрата hx , состав и структура которого в настоящее время неизвестны. Но так как трудно предположить между метаном и водой какие-либо взаимодействия, кроме ван-дер-ваальсовых, то можно полагать, что это соединение имеет также клатратную природу. Новый гидрат несколько более плотный, чем гидрат $КС-I$ (h), однако, по всей вероятности, менее плотный,

чем автоклатратный лед VI (i_6). Поэтому можно допустить (см. рис. 1.4), что при ~ 17 кбар линия плавления льда VI (i_6l) пересечет линию разложения гидрата h_x (lh_xg).

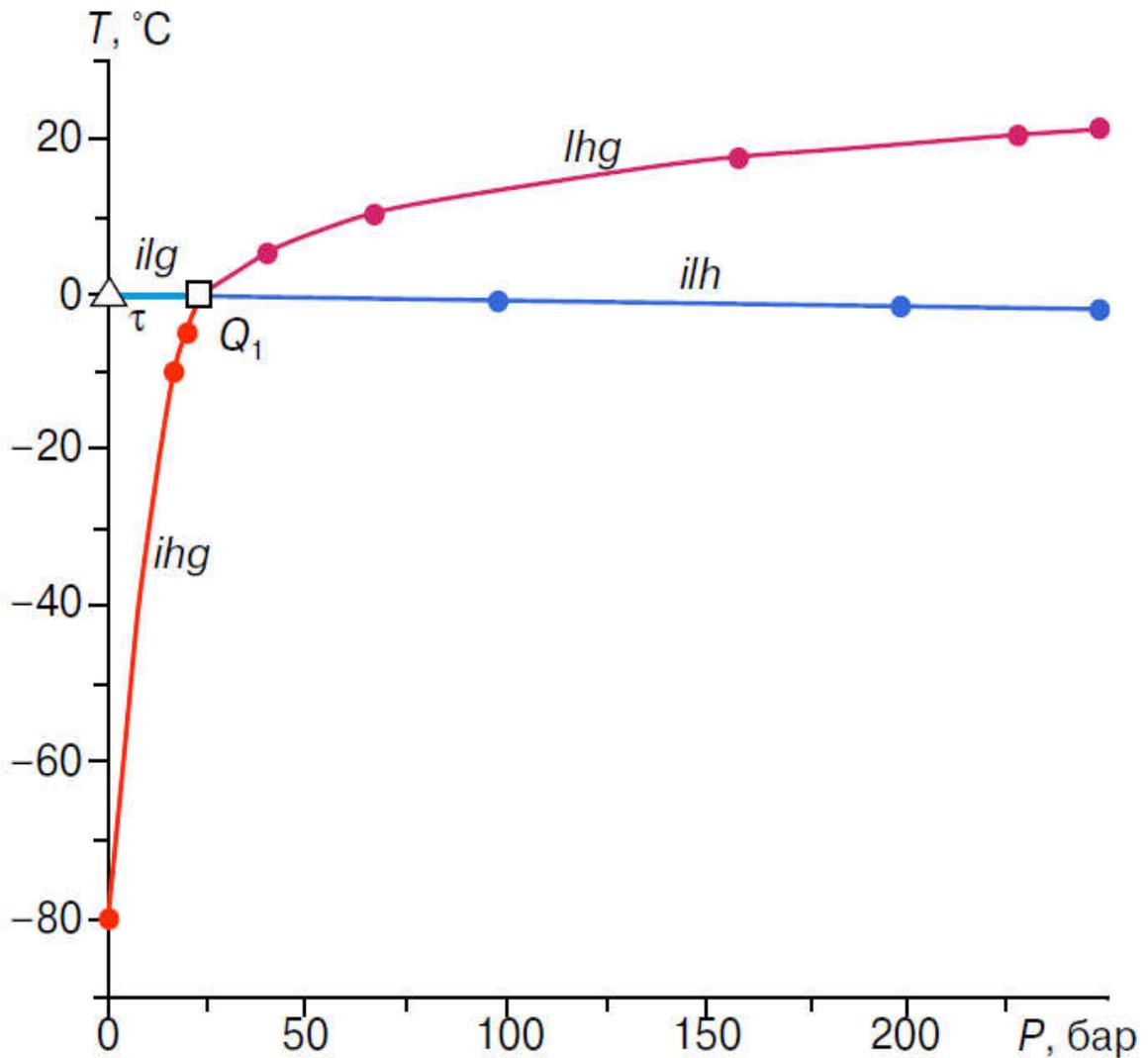


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма системы метан – вода в интервале от 0 до 250 бар, где Q_1 – четырехфазное невариантное равновесие (ilh_g), i – лед, h и h_x – гидратные фазы КС-I и неизвестной структуры, g – газовая (флюидная) фаза; τ – трехфазное невариантное равновесие (ilg).

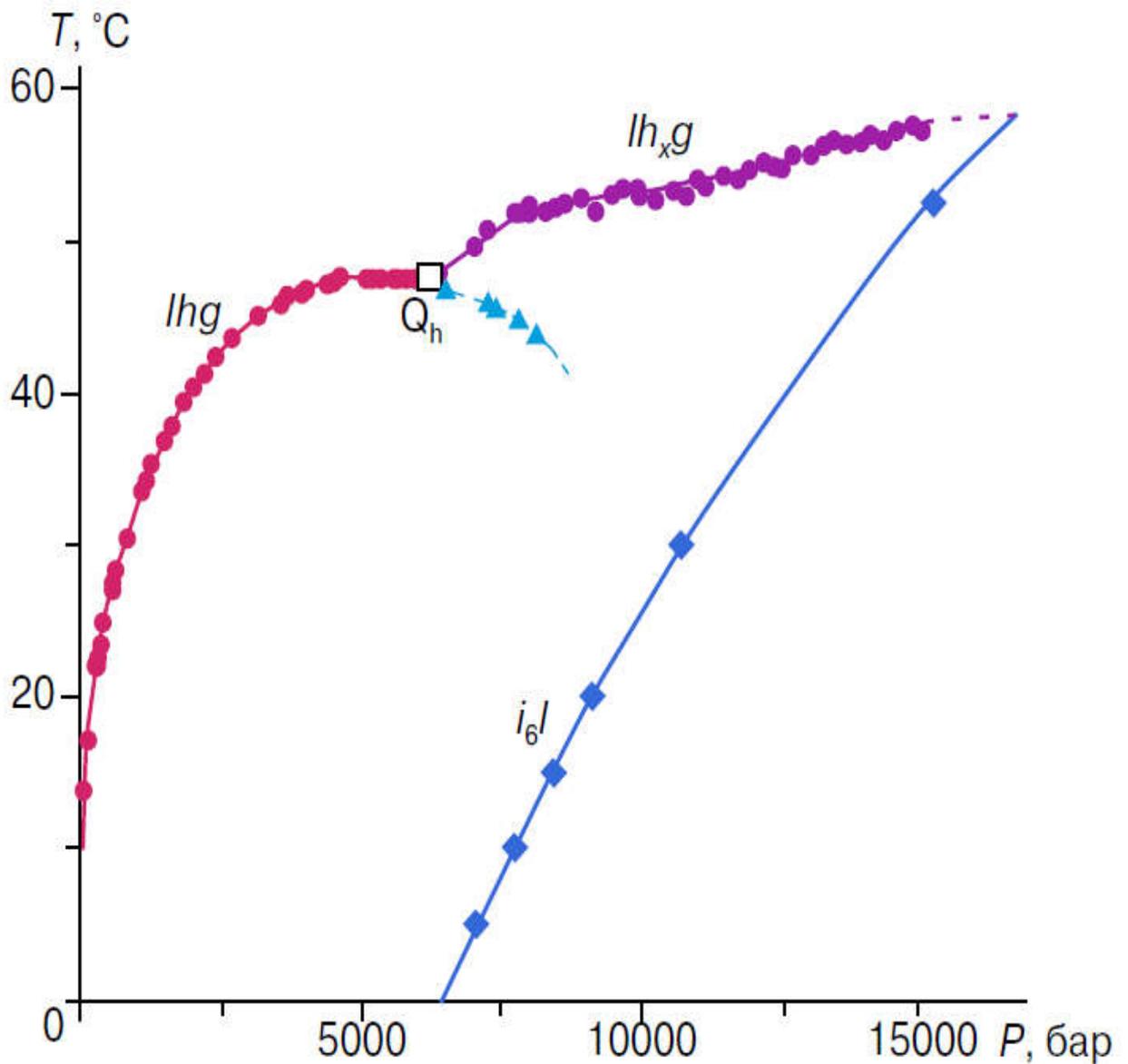


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма системы метан – вода в интервале от 0 до 15 кбар, где Q_h – четырехфазное невариантное равновесие (lh_hg), i – лед, h и h_x – гидратные фазы КС-I и неизвестной структуры, g – газовая (флюидная) фаза; ∇ – разложение гидрата h в условиях метастабильности.

Довольно часто в силу кинетических факторов и при создании необходимых термодинамических условий реакция образования гидратов сразу не протекает до конца и требует длительного времени. Разложение гидратов обычно происходит более легко, чем образование, но в случае гидратов углеводородов при температурах ниже 0°C в области относительно невысоких давлений, где они

метастабильны (левее линии ihg), разложение происходит не сразу и гидраты могут храниться долгие годы за счет эффекта самоконсервации.

1.4. Методы получения

На сегодняшний день все известные и запатентованные методы получения газовых гидратов связаны с использованием высоких давлений и низких температур в условиях, близких к равновесным. Например, давление, соответствующее условиям образования гидрата метана при температурах, близких 0°C , составляет десятки бар, при комнатной температуре – сотни бар. Формирование гидратов при этом требует длительного и интенсивного перемешивания водно-газовой смеси. Полученный таким образом гидрат метана имеют рыхлую зернистую структуру, которая требует введения дополнительных поправок к результатам измерений при изучении его теплофизических свойств. При нормальном давлении он разлагается вблизи равновесной температуры диссоциации, равной $\sim 195\text{ K}$.

Для интенсификации процесса гидратообразования предлагаются различные способы: воздействие ударными волнами на водную среду, насыщенную газом [29], вибрационное [30], и ультразвуковое воздействие [31]. Например, образование гидрата в реакторе в условиях сжатия и охлаждения газожидкостной смеси ниже равновесной температуры образования гидрата. На смесь при этом воздействуют ударными волнами с повышением давления и с возникновением дробления капель сжиженного газа и газогидратных оболочек на поверхности жидких капель [32]. Этот способ применяют в газогидратных методах опреснения и очистки морской и минерализованной воды, однако практическая реализация связана с высокими энергетическими затратами и конструктивной сложностью технологического оборудования.

Возможно получение газового гидрата при поступлении воды в реактор, заполненный газом, через сопла в распыленном виде. Для интенсификации гидратообразования используется ультразвуковой излучатель, который должен разрушать гидратные оболочки на поверхности крупных капель воды. Однако

достаточно большие амплитуды давления невозможно получить из-за большой сжимаемости газожидкостной среды и сильного затухания излучения с увеличением расстояния от излучателя, что не позволяет обеспечить необходимое увеличение межфазной поверхности и количество центров зародышеобразования гидрата и, как следствие, высокую эффективность процесса.

Известен так же способ перевода природного и других газов в гидратное состояние с целью его хранения [33]. При хранении природного газа в емкостях в качестве водной гидратообразующей среды используется водный раствор поверхностно-активных веществ. Раствор выдерживают при давлении на 20-30% выше равновесного значения, соответствующего образованию гидрата при заданной температуре. Использование способа, как предполагается, приведет к увеличению массы хранимого газа на единицу объема емкости-хранилища и упрощению способа хранения. Однако низкая скорость образования гидратов при таких условиях не обеспечивает необходимую эффективность использования способа на практике.

Низкотемпературной конденсацией разреженных пучков удастся получить аморфные слои воды [35, 36, 37] и водных растворов органических жидкостей [38, 39]. Кристаллизация водно-газовых аморфных конденсатов может приводить к образованию газовых гидратов [40, 41, 42, 43]. Формированию гидрата способствует слабое химическое сродство гидратообразующего вещества, а также размеры и формы его молекул, соответствующие геометрии полостей образующегося клатратного каркаса. К числу таких веществ относятся компоненты природного газа. Опыты с низкотемпературными конденсатами водно-метановой и водно-пропановой смесей показали возможность получения массивных образцов кристаллогидратов с высоким содержанием газа [34, 42, 43].

Модернизация этого метода предполагает переход к использованию адиабатически расширяющихся сверхзвуковых пучков. Для организации динамики потоков используются сопла Лаваля. Адиабатическое расширение сверхзвуковых потоков в вакуум приводит к образованию кристаллических зародышей. Аморфные слои, полученные при таком осаждении получают с

большим количеством микропор, в результате чего возможно увеличение газосодержания закристаллизованного образца [44].

Настоящая работа направлена изучение условий формирования и устойчивости газовых гидратов, полученных сверхзвуковой конденсацией и инициированной тепловыми импульсами взрывной кристаллизации. Данный метод получения газогидратов предложен в Институте теплофизики УрО РАН [44].

2. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Процесс кристаллизации аморфных веществ по сравнению с мало переохлажденной жидкостью имеет две отличительные особенности: во-первых, ввиду большой вязкости зародышеобразование не стационарно; во-вторых, рост кристаллов может принять взрывной характер, если тепловыделение в процессе роста обгоняет тепловую релаксацию. Кристаллизация отогреваемых аморфных слоев происходит вблизи температуры стеклования, при которой вязкость $\eta = 10^{12}$ Па·с. В условиях большой вязкости время запаздывания установления стационарного распределения кристаллических зародышей может быть очень велико и процесс нуклеации должен характеризоваться значениями стационарной частоты зародышеобразования J_0 и времени запаздывания установления стационарного распределения докритических зародышей τ_0 .

Кинетика кристаллизации определяется зависимостью доли закристаллизовавшегося объема образца $x(t)$ от времени. В тех случаях, когда можно не учитывать влияния потоков тепла в кристаллической и жидкой (аморфной) фазах, кинетика описывается уравнением (2.1) [45, 46, 47]:

$$x(t) = \frac{V(t)}{V} = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(\tau) \left[\int_{\tau}^t u(\tau') d\tau' \right]^3 d\tau \right\}, \quad (2.1)$$

где V – объем образца, $V(t)$ – объем, занятый кристаллической фазой, $u(t)$ – линейная скорость роста кристаллов, $J(t)$ – частота зародышеобразования, которая в случае кристаллизации аморфных веществ должна описывать нестационарный процесс.

Для аппроксимации зависимости частоты зародышеобразования от времени используется выражение (2.2) [48]:

$$J(\tau) = J_0 \exp(-\tau_0/\tau) \quad (2.2)$$

При больших значениях стационарной частоты нуклеации ($J_0 = 10^{18}-10^{23} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$) может реализоваться ударный режим образования зародышей [49, 50], для которого время ожидания появления первого центра кристаллизации τ_* в несколько десятков раз меньше времени запаздывания ($\tau_*/\tau_0 \approx 0,03-0,04$). Этот режим характеризуется чрезвычайно быстрым нарастанием числа флуктуационных центров кристаллизации в объеме образца со временем, и поэтому даже при наличии готовых центров кристаллизации в образце кристаллизация будет происходить преимущественно на центрах флуктуационной природы. Другой особенностью ударной кристаллизации является то, что температурам, соответствующим резкому возрастанию скорости кристаллизации, соответствует низкотемпературная ветвь купола стационарной частоты зародышеобразования.

В теории гомогенной нуклеации куполообразная зависимость стационарной частоты нуклеации от температуры описывается соотношением (2.3):

$$J_0 = N_1 B \exp[-W_*/kT] \exp[-E/kT], \quad (2.3)$$

где N_1 – число атомов в единице объема жидкости, B – кинетический фактор ($B=10^{12}-10^{13}$) [51], W_* – работа образования критического зародыша, E – энергия активации процесса переноса молекулы из жидкой фазы на поверхность кристаллического зародыша (в расчетах величина E обычно принимается равной энергии активации вязкого течения или самодиффузии), k – постоянная Больцмана.

Форма купола (его высота и температура максимума) определяется соотношением между работой образования критического зародыша и энергией активации.

На рис. 2.1 показаны температурные зависимости стационарной частоты зародышеобразования, вязкости и линейной скорости роста кристаллического

центра в переохлажденной воде. Сплошными линиями показаны рассчитанные значения этих величин. Точки на графике соответствуют экспериментальным данным. Светлыми кружками показаны экспериментальные данные, полученные из опытов по кинетике кристаллизации аморфных слоев. Темными кружками на высокотемпературных участках кривых показаны данные для вязкости воды в переохлажденном и стабильном состоянии, а также данные для стационарной частоты зародышеобразования в переохлажденных каплях воды.

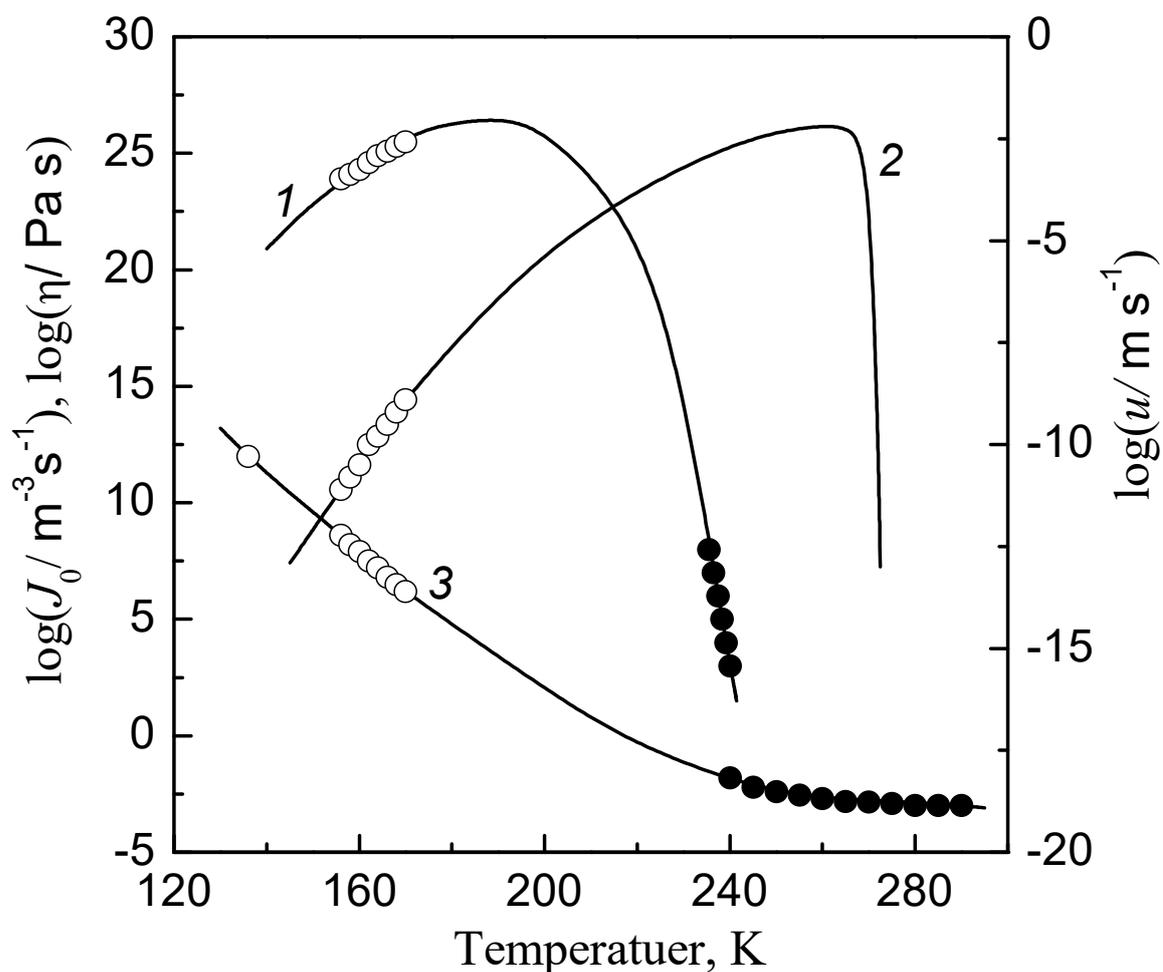


Рисунок 2.1. Температурная зависимость параметров аморфной воды, где 1) стационарная частота зародышеобразования, 2) скорость роста кристалла, 3) вязкость в переохлажденной воде.

Спад J_0 при низких температурах связан с сильным ростом вязкости жидкости с понижением температуры. При получении переохлаждений, которые соответствуют такому состоянию вещества, требуется преодолеть без

кристаллизации высокий максимум частоты зародышеобразования. Наиболее эффективным методом получения некристаллического (аморфного) состояния вещества является метод низкотемпературной конденсации молекулярных пучков, применение которого позволяет достигать высоких скоростей охлаждения. Кристаллизации при нагревании аморфных слоев отвечает низкотемпературная ветвь частоты зародышеобразования, и экспериментальное изучение этого процесса дает сведения о нуклеации при очень глубоких переохлаждениях жидкости.

Присутствие газа в низкотемпературных слоях аморфного льда не должно существенно влиять на характер поведения свойств, описывающих кинетику кристаллизации. Интенсивное зародышеобразование в области фронта взрывной кристаллизации приводит к ускорению движения фронта кристаллизации по сравнению с линейной скоростью роста кристаллов. Такая возможность обусловлена тем, что максимум температурной зависимости частоты зародышеобразования сдвинут в область низких температур по сравнению с максимумом скорости роста кристалла. Спонтанный характер зарождения центров кристаллизации в объеме образца приводит к захвату молекул газа и образованию кристаллогидрата. Формирование кристаллической решетки в двухкомпонентной системе сопровождается диффузионными процессами, участвующими в зарождении и росте кристаллической фазы. Их влияние может приводить к замедлению скорости кристаллизации и сдвигу кривых $J_0(T)$ и $u(T)$ в сторону высоких температур.

3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аморфные конденсаты получали осаждением сверхзвуковых разреженных потоков водяного пара и газа в вакуумной камере на охлаждаемую жидким азотом подложку. Во время осаждения вакуум поддерживался не хуже 10^{-5} мм рт. ст.. Откачкой паров азота понижали температуру подложки до 65К. Температуру на поверхности подложки измеряли медь-константановой термопарой с абсолютной погрешностью не более ± 1 К и не допускали нагрева свыше 100К во время осаждения. Скорость осаждения составляла ~ 100 мкм/ч, толщина образцов 100 – 400 мкм. Для опытов использовали дважды дистиллированную воду, чистые газы с объемным содержанием основного компонента, не менее: CH_4 – 99,9%, C_2H_6 – 99,5%, C_3H_8 – 99,8%, CO_2 – 99,8%. Вода и газ поступали в камеру по отдельным паропроводам. Расход газа задавался регулятором расхода, расход воды задавался изменением температуры резервуара с водой и определялся по скорости падения уровня жидкой воды. Состав конденсата и время осаждения задавались подбором расходов воды и газа. Общий вид экспериментальной установки приведен на рис. 3.1.

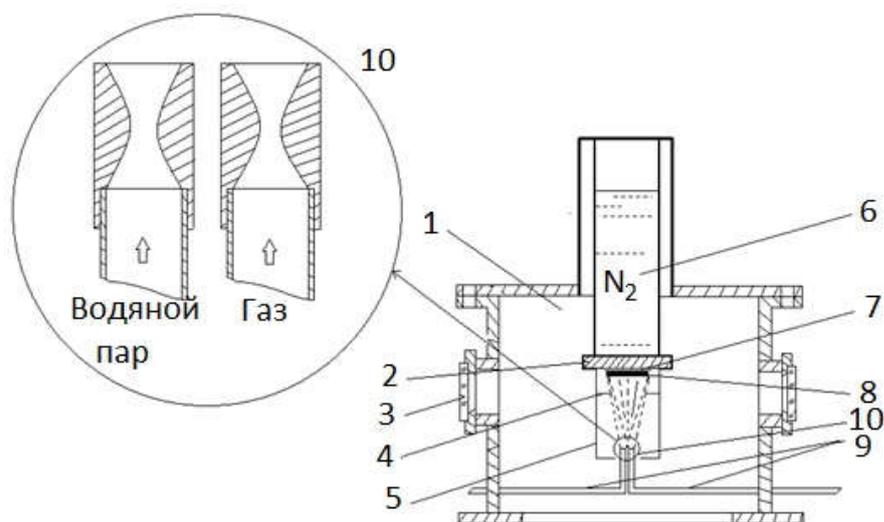


Рисунок 3.1. Экспериментальная установка: 1) вакуумная камера, 2) медная подложка, 3) смотровое окно, 4) маска, 5) экран, 6) жидкий азот, 7) емкостный датчик, 8) водно-газовый конденсат, 9) паропроводы, 10) сверхзвуковые сопла (сопла Лавали)

3.1. Сверхзвуковые сопла

Для разгона разреженного пара и газа до сверхзвуковых скоростей были применены сверхзвуковые сопла (сопла Лаваля). Известно, что в результате адиабатического расширения пара или газа в вакуум происходит понижение его температуры и образование кристаллических нанокластеров [52]. С повышением начального давления в резервуаре растет доля кристаллической фазы в аморфном образце. Наличие кристаллической фазы в образце должно влиять на его свойства и характер кристаллизации при нагреве. Подробное изучение такого влияния описано в следующих главах.

Для анализа течения сжимаемой среды по каналу произвольной формы можно применить формулу (3.1), которая связывает изменение площади канала с изменением скорости [53]:

$$\frac{dw}{w} = \frac{dS}{S(M^2 - 1)}, \quad (3.1)$$

где w – скорость течения, S – площадь сечения, M – число Маха

В зависимости от значения числа M рассмотрим 2 случая:

1. $M < 1$, то есть скорость потока меньше местной скорости звука. Если канал сужается в направлении движения ($dS < 0$), то скорость увеличивается ($dw > 0$). Если канал расширяется ($dS > 0$), то скорость уменьшается ($dw < 0$).

2. $M > 1$, то есть поток сверхзвуковой. В данном случае, при сужении канала ($dS < 0$) скорость уменьшается ($dw < 0$), а при расширении ($dS > 0$) увеличивается ($dw > 0$).

Таким образом, для того, чтобы разогнать дозвуковой поток до звуковой скорости ($M=1$), нужно применить сужающийся канал. Далее, чтобы звуковой поток стал сверхзвуковым, канал должен расширяться. Получается, что сверхзвуковое сопло, состоит из 2-х частей: сужающейся и расширяющейся, а переход из дозвуковой области в сверхзвуковую ($M=1$) должен произойти в наименьшем сечении ($dS=0$).

Режим течения определяется сравнением перепада давлений (3.2) с критическим перепадом (3.3) [54]:

$$\beta_i = P_i / P_0^*, \quad (3.2)$$

$$\beta_{кр} = \frac{P_{кр}}{P_0^*} = \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}, \quad (3.3)$$

где P_i , $P_{кр}$ - статическое давление в i -м и критическом сечениях, P_0^* - полное давление на входе в сопло, k - показатель адиабаты.

Из формулы (3.3) видно, что критическое отношение давлений не зависит от параметров торможения, а является только функцией физических свойств газа.

Расчет истечения начинают с определения области течения, которая может быть дозвуковой, звуковой, сверхзвуковой. Ее находят сравнением перепада давления с критическим перепадом, являющимся функцией свойств рабочего тела. Для расчета сопла применим метод, описанный в [55]. Данный метод позволяет рассчитать параметры конусного сопла и рабочего газа в приближении идеального газа.

Так как основным рабочим веществом в данной работе является вода, то расчет сверхзвукового сопла произведем для водяного пара. Начальная температура, массовый расход, давление на входе и выходе зададим согласно условиям экспериментов. Углы сужающейся и расширяющейся частей сопла выберем из соображения удобства для последующего изготовления рабочего сопла. Исходные данные представлены в табл 3.1.

Таблица 3.1. – Исходные данные

параметр		обозначение, ед. измерения	значение
давление	на входе	P_0^* , Па	2338,8
	на выходе	$P_{вых}$, Па	0,24
температура начальная		T_0^* , К	298
расход газа через сопло		G , кг/с	3,33E-07
показатель адиабаты		k	1,33
критический перепад давления		$\beta_{кр}$	0,5404
газовая постоянная		R , Дж/(кг*К)	461
угол раскрытия сопла	на входе	α_1 , °	90
	на выходе	α_2 , °	90

Посчитаем $\beta_{вых}$ по (3.2) при заданном $P_{вых}$. Так как $\beta_{вых} = 0,0001012 < \beta_{кр}$, то на выходе поток будет сверхзвуковым, поэтому при заданных исходных данных можно рассчитать сверхзвуковое сопло.

Порядок расчета:

1. зададим перепады давлений в диапазоне $1 \geq \beta_i \geq \beta_{кр} \geq \beta_j \geq \beta_{вых}$,
2. рассчитаем параметры газа для заданных β_i :

2.1. давление:

$$P_i = \beta_i P_0^*; \quad (3.4)$$

2.2. температура

$$T_i = T_0^* \beta_i^{\frac{k-1}{k}}; \quad (3.5)$$

2.3. удельный объем (из уравнения состояния идеального газа):

$$v_i = \frac{RT_i}{P_i}; \quad (3.6)$$

2.4. плотность:

$$\rho_i = \frac{1}{v_i}; \quad (3.7)$$

2.5. скорость потока :

$$w_i = \sqrt{\frac{2k}{k-1} R(T_0^* - T_i)}; \quad (3.8)$$

2.6. местная скорость звука:

$$a_i = \sqrt{kRT_i}; \quad (3.9)$$

2.7. число Маха:

$$M_i = \frac{w_i}{a_i}; \quad (3.10)$$

3. определим геометрические размеры сопла:

3.1. площадь поперечного сечения:

$$S_i = \frac{G}{\rho_i w_i}; \quad (3.11)$$

3.2. диаметр:

$$d_i = \sqrt{\frac{4}{\pi} S_i}; \quad (3.12)$$

3.3. Общая длина сопла:

$$l = l_{\text{вх}} + l_{\text{свых}} = \frac{d_{\text{вх}} - d_{\text{кр}}}{2 \operatorname{tg}(\alpha_1 / 2)} + \frac{d_{\text{вых}} - d_{\text{кр}}}{2 \operatorname{tg}(\alpha_2 / 2)}. \quad (3.13)$$

Так как в формуле (3.11) скорость w стоит в знаменателе, то для случая $w=0$ (по условию, внутри сосуда газ неподвижен) данная формула не применима. Вообще, все параметры (3.4) – (3.10), рассчитанные при $\beta=1$, относятся для неподвижного газа в сосуде. Входное сечение $S_{\text{вх}}$ не зависит от начальных параметров, поэтому его можно выбрать достаточно произвольно, из практических соображений, подобрав соответствующим образом β_2 . Главное, чтобы $S_{\text{вх}} < S_{\text{кр}}$. В табл. 3.2 приведены все рассчитанные величины.

Таблица 3.2 – Зависимости параметров пара и характеристик сопла от перепада давления

i	β_i	$P_p, \text{Па}$	$T_p, \text{К}$	$v_p, \text{м}^3/\text{кг}$	$\rho_p, \text{кг}/\text{м}^3$	$w_p, \text{м}/\text{с}$	$a_p, \text{м}/\text{с}$	M_i	$S_p, \text{мм}^2$	$d_i, \text{мм}$
1	1,0000	2,34E+03	293,0	5,78E+01	1,73E-02	0,0	423,8	0,00	-	-
2	0,9999965	2,34E+03	293,0	5,78E+01	1,73E-02	1,0	423,8	0,00	1,98E+01	5,021
3	0,9900	2,32E+03	292,3	5,82E+01	1,72E-02	52,1	423,3	0,12	3,72E-01	0,689
4	0,9500	2,22E+03	289,3	6,00E+01	1,67E-02	117,3	421,2	0,28	1,71E-01	0,466
5	0,9000	2,10E+03	285,4	6,25E+01	1,60E-02	167,6	418,3	0,40	1,24E-01	0,398
6	0,8000	1,87E+03	277,2	6,83E+01	1,46E-02	242,2	412,3	0,59	9,40E-02	0,346
7	0,7000	1,64E+03	268,2	7,55E+01	1,32E-02	303,7	405,5	0,75	8,29E-02	0,325
8	0,6000	1,40E+03	258,1	8,48E+01	1,18E-02	360,0	397,8	0,90	7,85E-02	0,316
9	0,5404	1,26E+03	251,5	9,17E+01	1,09E-02	392,7	392,7	1,00	7,79E-02	0,315
10	0,4000	9,36E+02	233,4	1,15E+02	8,69E-03	470,5	378,3	1,24	8,15E-02	0,322
11	0,3000	7,02E+02	217,3	1,43E+02	7,00E-03	530,2	365,0	1,45	8,98E-02	0,338
12	0,2000	4,68E+02	196,5	1,94E+02	5,16E-03	598,7	347,1	1,72	1,08E-01	0,371
13	0,1000	2,34E+02	165,5	3,26E+02	3,07E-03	688,4	318,5	2,16	1,58E-01	0,448
14	0,0500	1,17E+02	139,3	5,49E+02	1,82E-03	755,7	292,3	2,59	2,42E-01	0,555
15	0,0100	2,34E+01	93,5	1,84E+03	5,43E-04	861,1	239,4	3,60	7,13E-01	0,953
16	0,0001	2,37E-01	29,9	5,82E+04	1,72E-05	988,8	135,4	7,30	1,96E+01	5,000

На рис. 3.1 и рис. 3.2 построены основные рассчитанные величины в зависимости от перепада давления и продольной координаты сопла, на рис. 3.3 показан профиль рассчитанного сопла. Как видно из табл. 3.2, рис. 3.1 и 3.2, скорость течения на выходе из сопла, согласно расчету, $w = 988,8$ м/с, а число Маха $M = 7,3$, то есть скорость потока значительно превышает скорость звука.

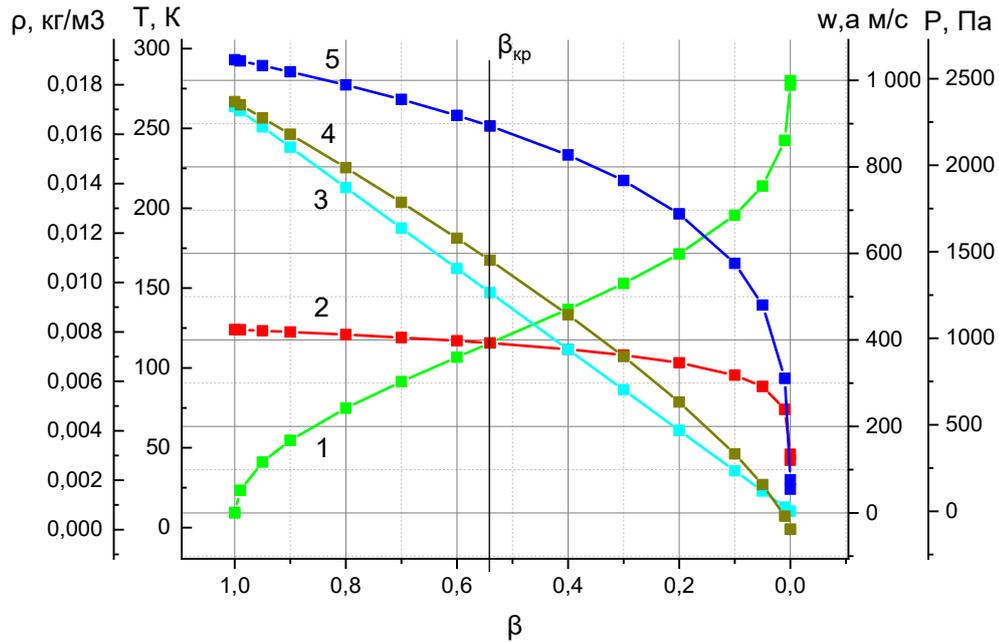


Рисунок 3.1: 1) – скорость потока w , 2) – скорость звука a , 3) – давление P , 4) – плотность ρ и 5) – температура T для водяного пара в зависимости от перепада давления. Вертикальной линией указан критический перепад.

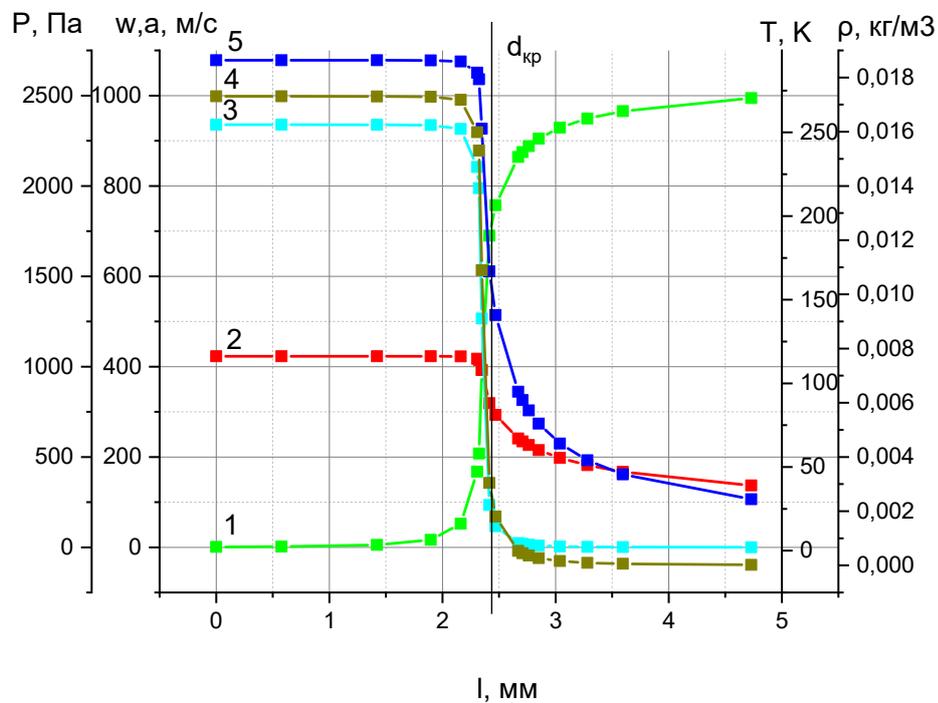


Рисунок 3.2: 1) – скорость потока w , 2) – скорость звука a , 3) – давление P , 4) плотность ρ и 5) – температура T для водяного пара по оси сопла. Вертикальной линией указана координата критического диаметра.

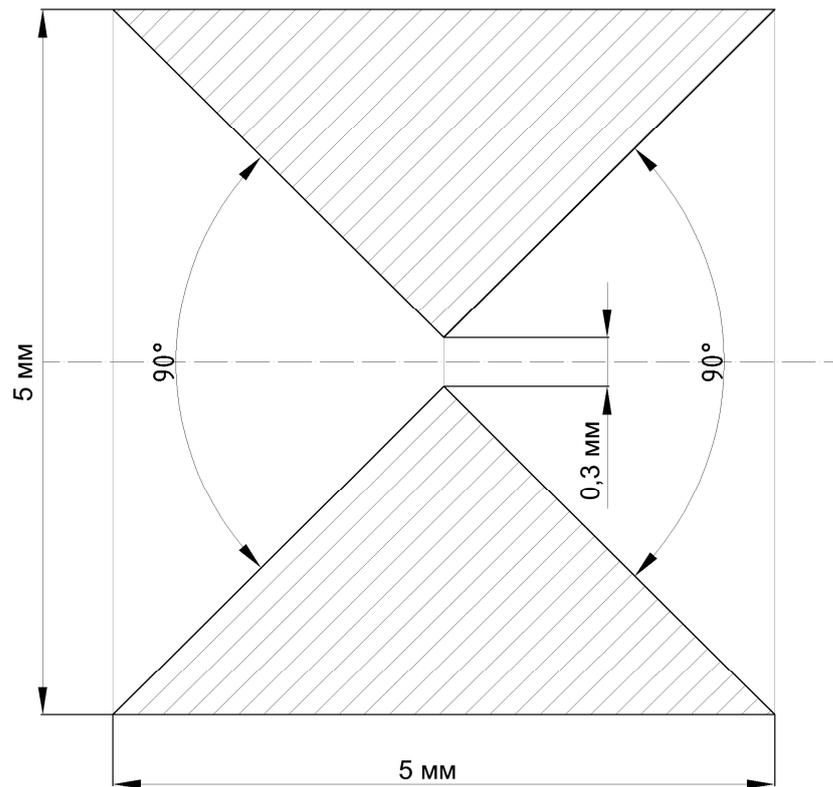


Рисунок 3.3: Профиль рассчитанного сверхзвукового сопла

Сравним давление и температуру пара в сверхзвуковом сопле с фазовой диаграммой воды. Как видно из рис. 2.3, пар находится в переохлажденной области, благодаря чему в потоке пара появляются кристаллические центры. При осаждении такого пара на подложку, охлаждаемую жидким азотом, получится аморфный конденсат с замороженными кристаллическими центрами, которые могут послужить готовыми зародышами новой фазы. Эксперименты с такими конденсатами описаны в следующих главах.

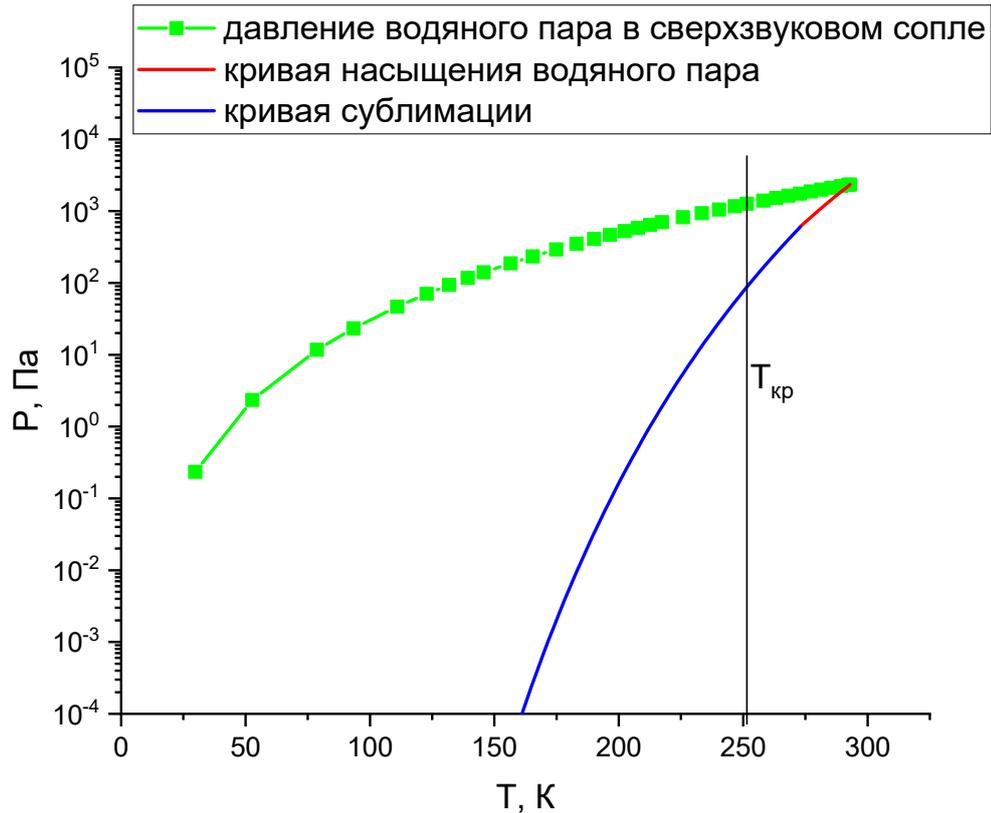


Рисунок 3.4. Давление в сверхзвуковом сопле и фазовая диаграмма воды (кривая сублимации построена на основе уравнения (3.14), предложенного IAPWS[56], кривая насыщения – из справочника[57])

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{T_0}{T} \sum_{i=1}^3 a_i \left(\frac{T}{T_0} \right)^{b_i} \quad (3.14)$$

где $P_0 = 611,657$ Па, $T_0 = 273,16$ К,

$a_1 = -0,212144006 \times 10^2$, $a_2 = 0,273203819 \times 10^2$, $a_3 = -0,610598130 \times 10^1$,

$b_1 = 0,333333333 \times 10^{-2}$, $b_2 = 0,120666667 \times 10^1$, $b_3 = 0,170333333 \times 10^1$.

3.2. Методы исследования

Для исследования свойств аморфных конденсатов при нагревании с постоянной скоростью использовали емкостный датчик (рис. 3.5). Датчик представляет собой тонкий пленочный конденсатор размером 20 мм * 20 мм и толщиной обкладок 0,1 мм, изготовленный методом фотолитографии на диэлектрическом основании толщиной 0,5 мм. Датчик устанавливается на медную подложку. При приготовлении, аморфный образец осаждается непосредственно

на обкладки конденсатора. Благодаря достаточной чувствительности датчика, во время осаждения можно контролировать толщину образца и скорость осаждения. Измерение диэлектрических свойств во время осаждения и при нагревании образца осуществляется с помощью измерителя иммитанса на частоте 10 кГц

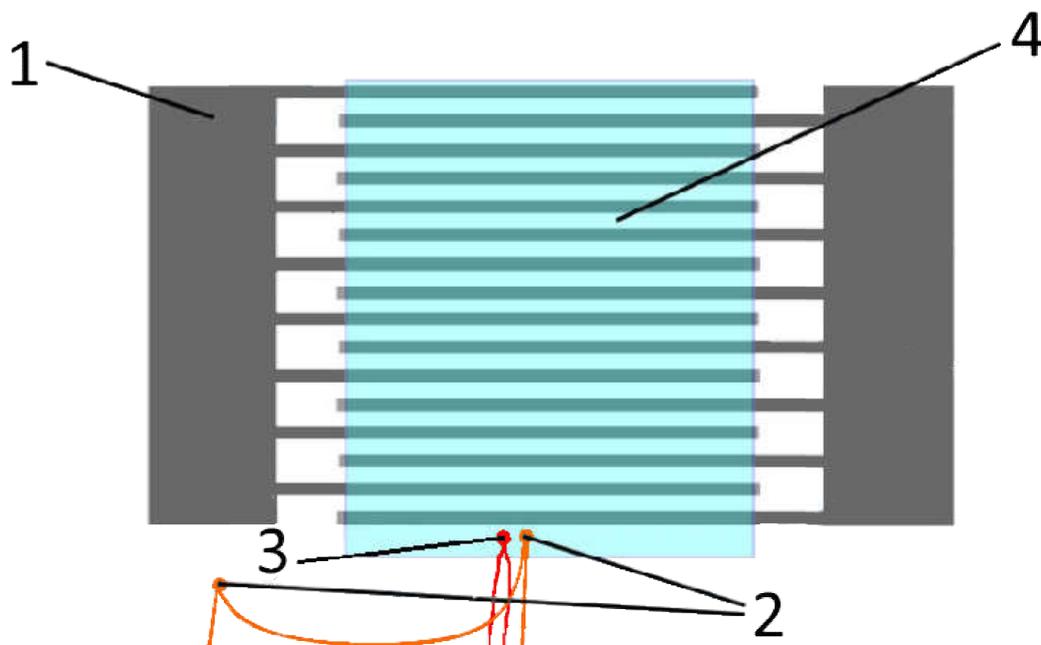


Рисунок 3.4. Емкостный датчик: 1 – пленочный конденсатор, 2 – дифференциальная термопара, 3 – измерительная термопара, 4 - образец

Для контроля температуры использована измерительная медь-константановая термопара с погрешностью не более $\pm 0,5$ К. Регистрация тепловых эффектов при осаждении и кристаллизации осуществлена методом ДТА с помощью дифференциальной медь-константановой термопары. Схема расположения термопар показана на рис. 3.5. Температуры измеряли цифровыми мультиметрами. Для синхронизации и записи результата измерений температур и диэлектрических свойств применено специализированное ПО.

При нагревании аморфных образцов с постоянной скоростью происходило растекловывание образца (переход из твердого аморфного состояния в жидкое вязко-текучее) и последующая взрывная кристаллизация, что регистрировалось методом ДТА и по изменению диэлектрических свойств образца. В результате кристаллизации бинарных систем происходило образование газового гидрата.

При нагревании образца до 200К, его извлекали из камеры для определения газосодержания. Образец помещали в охлажденный до 200К пентан, который затем нагревался до комнатной температуры. При некоторой температуре происходило разложение гидрата на воду и газ, а выделившиеся объемы и температуру разложения измеряли и записывали. Относительная погрешность определения газосодержания не превышала 3%.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ НУКЛЕАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ИСКУССТВЕННО ВНЕСЕННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ

Для оценки влияния искусственно внесенных кристаллических центров в аморфную среду на ее кристаллизацию была проведена серия экспериментов с чистой водой. Аморфные конденсаты с искусственно внесенными кристаллическими центрами получали осаждением сверхзвуковых пучков разреженного пара на охлаждаемую жидким азотом подложку.

На рис. 4.1 приведены диэлектрические свойства и ДТА-термограммы образцов аморфной воды, приготовленных осаждением *a* – сверхзвуковых и *b* – дозвуковых пучков. Образец *b* приготовлен при давлении в сосуде с водой 2,5 кПа. Скорость нагревания 0,05 К/с, толщина 100 мкм. Заметное возрастание $tg \delta$ (тангенс угла диэлектрических потерь) для образца *a* при температуре выше $T_g = 135$ К (температура стеклования) вызвано структурной релаксацией, называемой расстекловыванием – переход из твердого аморфного состояния в жидкое вязкотекучее. Резкое уменьшение $tg \delta$ при температуре $T_c = 158$ К (температура окончания кристаллизации) обусловлено кристаллизацией образца. На ДТА-термограмме присутствует только один резкий экзотермический пик, вызванный кристаллизацией, который совпадает с T_c на кривой $tg \delta$. Чувствительность метода ДТА не позволяет зарегистрировать сигнал при T_g .

Для образца *b* на ДТА-термограмме присутствует один слабый размазанный пик на 141 К и три резких экзотермических на 147, 154 и 158 К, что свидетельствует о кристаллизации из нескольких центров. На кривой $tg \delta$, в отличие от образца *a*, присутствует резкое увеличение сигнала при температуре последнего пика на ДТА. Это вызвано, по-видимому, уменьшением вязкости образца при локальном тепловыделении. Из анализа кривых $tg \delta$ и ДТА следует, что наличие готовых кристаллических центров не приводит к существенному изменению температур стеклования и окончания кристаллизации. В серии опытов наблюдалась хорошая воспроизводимость первого и последнего пиков.

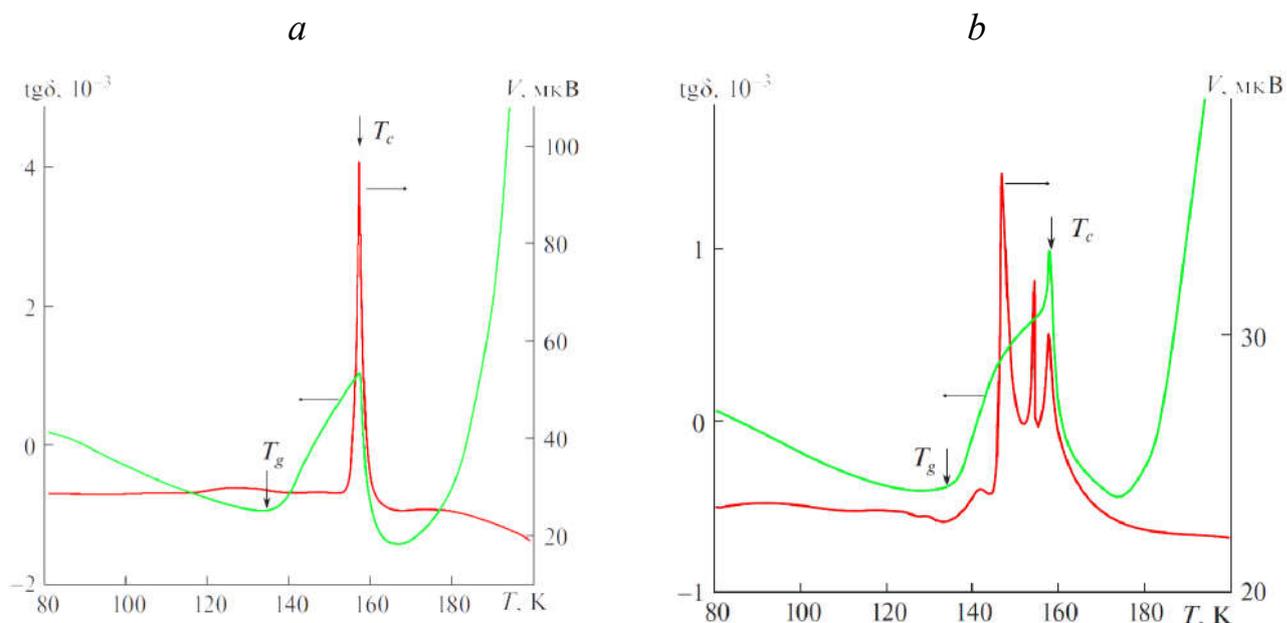


Рисунок 4.1. Диэлектрические свойства и ДТА-термограмма, для аморфных конденсатов воды, полученные осаждением *a)* – дозвуковых и *b)* – сверхзвуковых пучков.

Для исследования влияния давления в резервуаре с водой была приготовлена серия образцов сверхзвуковым осаждением при исходном давлении диапазоне 0,6 – 10 кПа. На рис. 4.2 показаны диэлектрические свойства и ДТА-термограммы образцов аморфной воды, приготовленных при минимальном и максимальном исходных давлениях. Согласно[52], исходное давление в резервуаре влияет на концентрацию кристаллических зародышей, но при этом в проведенных экспериментах не удалось наблюдать заметного влияния на характер кристаллизации и значения T_g и T_c . Увеличение толщины образцов от 50 мкм до 400 мкм так же не показало никакого влияния на характер кристаллизации.

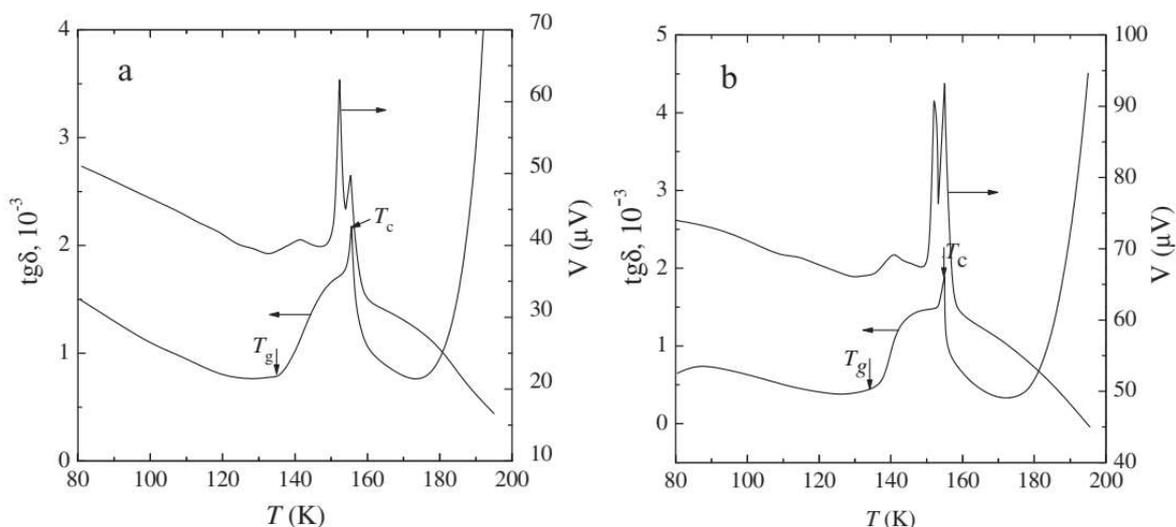


Рисунок 4.2. Диэлектрические свойства и ДТА-термограммы образцов аморфной воды, приготовленных осаждением сверхзвуковых пучков разреженного водяного пара при давлении в сосуде *a* – 0,6кПа и *b* – 10кПа

Выводы.

Опыты с образцами аморфной воды в присутствии искусственно внесенных кристаллических центров демонстрируют неустойчивость неравновесной системы к локальному тепловому возмущению. Критическое тепловое возмущение может возникнуть в системе спонтанно при взаимодействии локально-повышенной концентрации кристаллических центров. Вероятность такого события растет при увеличении размера системы и доли внесенных кристаллических зародышей. Присутствие нескольких экзотермических пиков указывает на кристаллизацию из нескольких центров и спонтанность их распределения по объему. Увеличение количества кристаллических зародышей возможно путем повышения исходного давления либо увеличением размера системы, однако существенного влияния на характер кристаллизации при этом не обнаружено.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГАЗОСОДЕРЖАНИЯ АМОΡФНЫХ КОНДЕНСАТОВ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для исследования влияния газосодержания аморфных водно-газовых конденсатов на кинетику их кристаллизации были выбраны бинарные системы, представленные в табл. 4.1. Для каждой системы была проведена серия опытов в указанных диапазонах газосодержания. Аморфные образцы получали осаждением сверхзвуковых пучков водяного пара и соответствующего газа. При нагревании бинарной водно-газовой системы происходило ее расстекловывание и последующая спонтанная кристаллизация, в результате чего формировался газогидрат. Газосодержание аморфной системы задавалось регулировкой расхода газа при постоянном расходе водяного пара. Газосодержание в полученных образцах гидратов определялось после извлечения их из вакуумной камеры путем измерения выделившихся при разложении объемов воды и газа. Газосодержание, измеренное для полученных гидратов и заданное для аморфных смесей практически не отличались в указанном диапазоне. При повышении расхода газа не удавалось получить образцы надлежащего качества.

Таблица 4.1. Бинарные водно-газовые системы

	бинарная водно-газовая система			
	H_2O-CH_4	$H_2O-C_2H_6$	$H_2O-C_3H_8$	H_2O-CO_2
массовая доля газового компонента в опытах, %	0 - 15	0 - 14,5	0 - 18	0 - 20
скорость нагревания, К/с	0,05			
массовая доля газового компонента при полном заполнении соответствующих полостей газового гидрата согласно теории, %	13,4	17,8	12,6	31,7
гидратное число	5,75	7,67	17	5,75
структура	<i>KC-I</i>	<i>KC-I</i>	<i>KC-II</i>	<i>KC-I</i>

На рис. 4.3 представлены диэлектрические свойства и ДТА-термограмма для аморфной системы H_2O-CH_4 . На термограмме можно различить три экзотермических пика, причем первый пик на 141 К по положению, высоте и ширине совпадает для аналогичного для термограммы аморфной воды (рис. 4.1b).

Однако второй и третий пики уже заметно меньше даже первого пика, достаточно широкие и сдвинуты по температуре. Согласно кривой $\text{tg } \delta$, температура стеклования такая же как для воды ($T_g = 135 \text{ K}$), а область кристаллизации значительно шире.

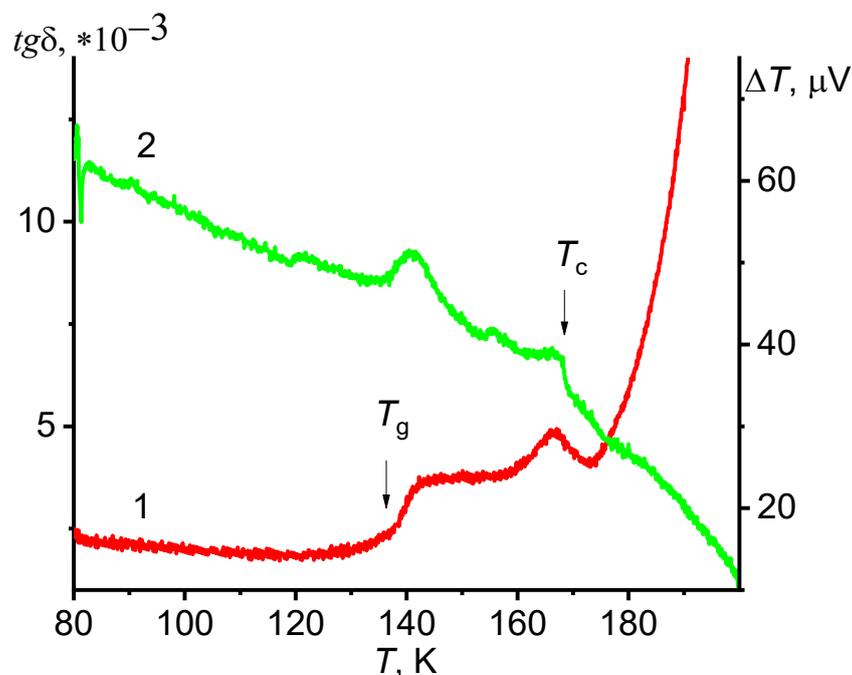


Рисунок 4.3. 1 – Диэлектрические свойства и 2 – ДТА-термограмма образца H_2O-CH_4 , приготовленного осаждением сверхзвуковых пучков. Массовая доля CH_4 – 3 %

На рис. 4.4 представлены диэлектрические свойства аморфных систем H_2O-CH_4 с различным газосодержанием, приготовленных осаждением дозвуковых [58] и сверхзвуковых пучков. Температура T_g для всех образцов остается постоянной, независимо от газосодержания и способа получения. Температура T_c растет с повышением газосодержания, но не зависит от способа приготовления. Максимальное газосодержание закристаллизованных образцов составило, как и для образцов полученных дозвуковым осаждением, 15% по массе с относительной погрешностью порядка 3%, что несколько превышает газосодержание равновесного гидрата метана структуры $KS-I$ (табл. 4.1). Согласно теоретическим представлением, в гидрате структуры $KS-I$ имеется два типа полостей: большая и малая (рис. 1.2). В каждую полость может поместиться

по одной молекуле метана, поэтому при заполнении всех полостей на 1 молекулу метана приходится 5,75 молекул воды. Пересыщение, полученное в экспериментах, свидетельствует о наличии метана, не связанного полостями клатратного каркаса. Нагревание гидрата метана в вакууме свыше 200К приводило к его испарению. При атмосферном давлении гидрат разлагался при температуре 273К.

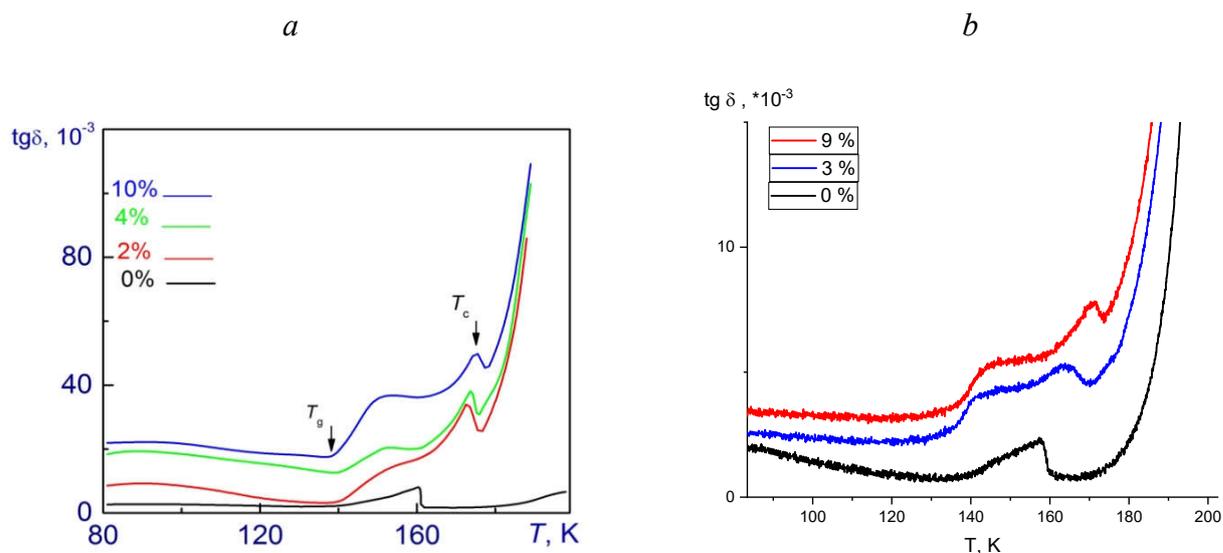


Рисунок 4.4. Диэлектрические свойства образцов H_2O-CH_4 , приготовленных осаждением *a* – дозвуковых и *b* – сверхзвуковых пучков

На рис. 4.5, 4.6 и 4.7 представлены диэлектрические свойства при нагревании систем $H_2O-C_2H_6$, $H_2O-C_3H_8$ и H_2O-CO_2 соответственно, приготовленные дозвуковым [58] и сверхзвуковым осаждением. Результаты для этих систем качественно не отличается от системы H_2O-CH_4 : так же прослеживается увеличение T_c с ростом газосодержания при практически неизменной T_g . Способ приготовления образца влияет на характер кристаллизации переохлажденного образца, но температуры окончания кристаллизации совпадают для образцов одной системы и одинакового газосодержания. Для системы $H_2O-C_3H_8$ удавалось получить гидрат с содержанием пропана до 18% по массе, в то время как равновесное его содержание составляет 12,6%. Это свидетельствует о наличии молекул пропана, не связанных полостями клатратного каркаса. Нагревание

закристаллизованных систем $H_2O-C_2H_6$, $H_2O-C_3H_8$ и H_2O-CO_2 в вакууме свыше 200К приводило к их испарению. При атмосферном давлении все гидраты полученные разлагались при температуре 273К.

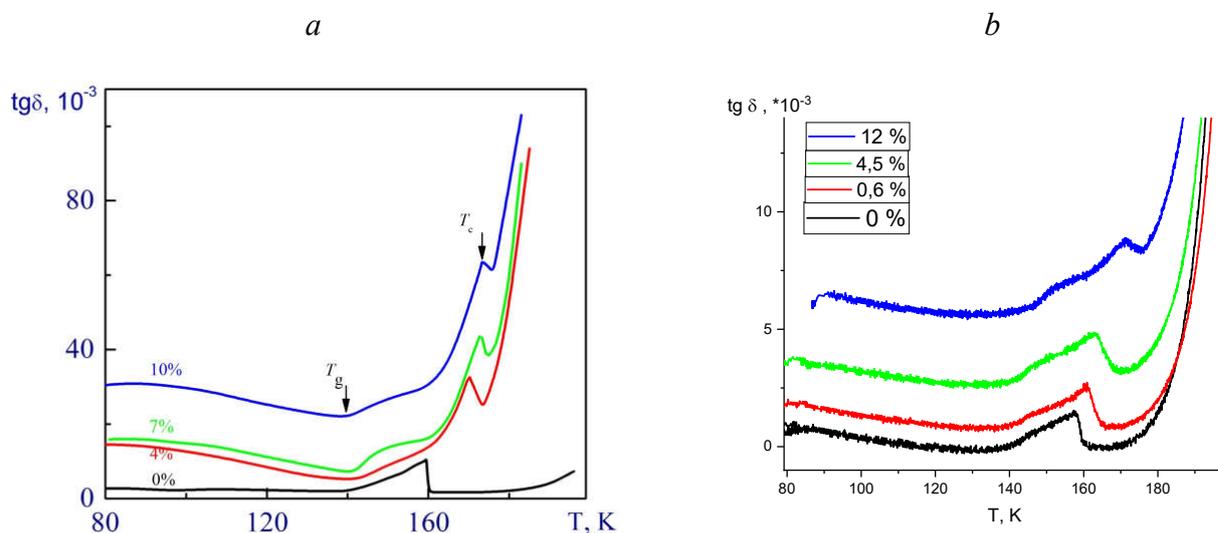


Рисунок 4.5. Диэлектрические свойства образцов $H_2O-C_2H_6$, приготовленных осаждением *a* – дозвуковых и *b* – сверхзвуковых пучков

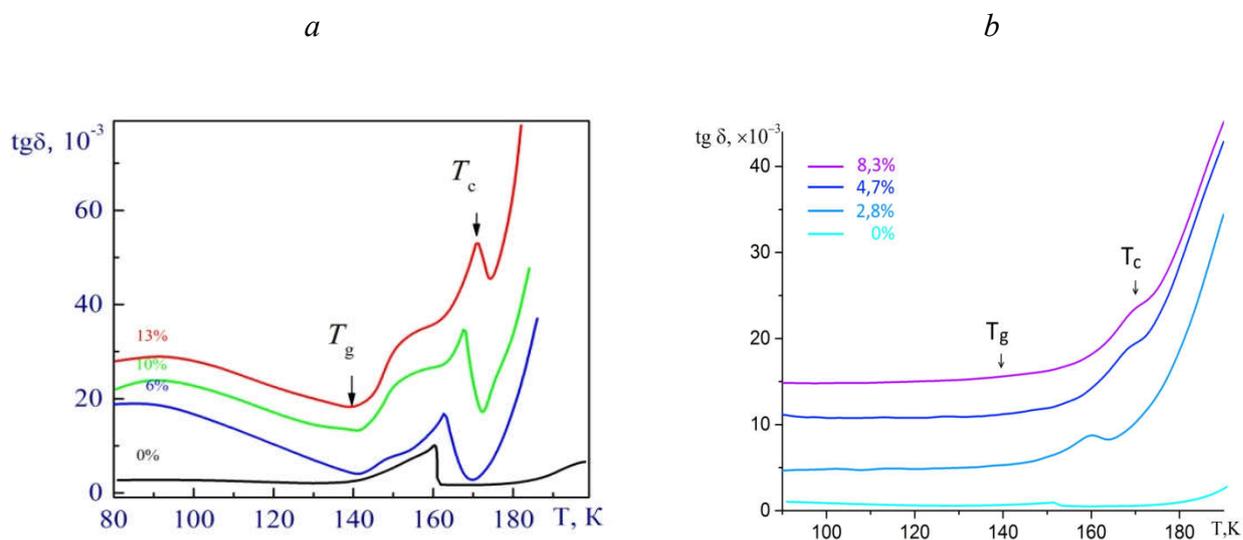


Рисунок 4.6. Диэлектрические свойства образцов $H_2O-C_3H_8$, приготовленных осаждением *a* – дозвуковых и *b* – сверхзвуковых пучков

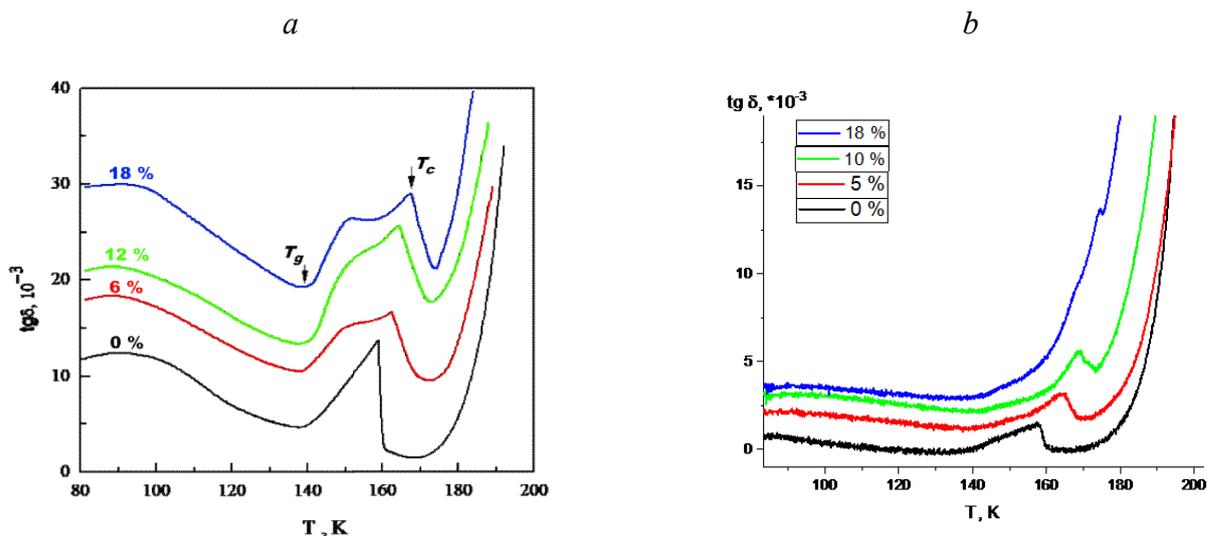


Рисунок 4.7. Диэлектрические свойства образцов $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, приготовленных осаждением *a* – дозвуковых и *b* – сверхзвуковых пучков

Выводы

Исследована кинетика кристаллизации аморфных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$, $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, приготовленные осаждением сверхзвуковых пучков, условия формирования и границы устойчивости газовых гидратов. Установлено, что увеличение газосодержания в аморфном образце приводит к повышению температуры его кристаллизации, но не влияет на температуру стеклования. Для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_8$ удалось получить гидраты, превышающие равновесное газосодержание. Полученные образцы при нагревании в вакууме выше 200К испарялись, а при атмосферном давлении сохранялись до 273К благодаря эффекту самоконсервации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были изучены условия формирования и устойчивости газовых гидратов, полученных сверхзвуковой конденсацией и инициированной тепловыми импульсами взрывной кристаллизации. Основные результаты:

1. Исследовано влияние присутствия искусственно внесенных кристаллических центров на кинетику кристаллизации для чистой воды при нагревании со скоростью 0,05К/с. Установлено, что присутствие кристаллических центров уменьшает температуру начала кристаллизации, но не изменяет температуру стеклования и окончания кристаллизации. Кристаллизация происходит из нескольких центров, но лимитирующим фактором при этом остается сильная зависимость частоты гомогенного зародышеобразования от температуры. При нагревании аморфных слоев происходит экспоненциальный рост частоты зародышеобразования, линейной скорости роста кристалла и понижение вязкости. При достижении некоторой определенной концентрации кристаллических зародышей происходит их саморазогрев и последующая спонтанная взрывная кристаллизация.

2. Исследовано влияние входного давления и толщины аморфных слоев на кинетику кристаллизации. Установлено, что входное давление в диапазоне 0,6 – 10 кПа и толщина аморфного льда в диапазоне 100-400 мкм не влияют на кинетику кристаллизации.

3. Исследовано влияние газосодержания аморфных водно-газовых систем на кинетику кристаллизации. Установлено, что повышения газосодержания приводит к повышению температуры кристаллизации, но не влияет на температуру стеклования.

4. В результате кристаллизации аморфных систем H_2O-CH_4 , $H_2O-C_2H_6$, $H_2O-C_3H_8$ и H_2O-CO_2 получены газовые гидраты и определены условия их формирования. Для указанных гидратов изучены границы устойчивости. Установлено, что нагревание полученных гидратов в вакууме выше 200К приводит к испарению, а при температуре 80К гидраты способны долго

сохраняться. При атмосферном давлении гидраты сохраняются до температуры 273К благодаря эффекту самоконсервации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. Third Edition. – New York: Marcel Dekker, 1998. – 730 p.
3. Якуцени В.П. Газогидраты – нетрадиционное газовое сырье, их образование, свойства, распространение и геологические ресурсы // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2013. - Т.8. - №4
4. Никитин Б.А. // Избранные труды. Исследования по химии благородных газов. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1956. – С. 104 – 240.
5. Davy H. // *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 1811. – 101. pp. 30.
6. Федосеев С.М. Газовые гидраты криолитозоны // Наука и образование, 2006. - № 1(41). - С. 22-27.
7. Макогон Ю.Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. - М.: Недра, 1985. – 232 с.
8. Makagon, Y.F. Hydrates of Hydrocarbons - Tulsa, Oklahoma: Pennwell, 1997.
9. Powell H.M. // *Ibid.*, 1948. – pp. 61 – 73
10. Van der Waals J.H., Platteuw J.C. // *Adv. Chem. Phys.*, 1959. – 2. – pp. 1-57.
11. Barrer R.-M., Stuart W.I. // *Proc. Roy Soc.*, 1957. – A243. – pp. 172 – 189.
12. Истомин В.А, Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 506с.
13. Hammerschmidt E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines // *Industrial and Engineering Chemistry*. - 1934. —vol. 26. - №8. — pp. 851-855.
14. Мусакаев Н.Г., Уразов Р.Р. Превентивные методы борьбы с гидратообразованием в трубопроводах // Нефть и газ, 2006. - № 1. - С. 50-56.
15. Кац Д.Д., Корнелл Д., Кобаяси Р. и др. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа / Пер. с англ. под ред. Ю.П. Коротаева. – М.: Недра, 1965. – 672 с.

16. Шагапов В.Ш., Уразов Р.Р. Характеристики газопровода при наличии гидратоотложений // Теплофизика высоких температур, 2004. - Т. 42. - № 3. - С. 461-468.
17. Уразов Р.Р. Динамика накопления газогидратных отложений в действующих газопроводах // Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности систем транспорта нефти, нефтепродуктов и газа: Тезисы докладов научно-практической конференции: ТРАНСПЭКТ, 2005. - С. 135-137.
18. Sloan ED. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd edition / E.D. Sloan, C.A. Koh. – Taylor & Francis, CRC Press, Boca Raton, London, New-York, 2008.
19. Yakushev V.S. and Istomin, V.A. Gas-Hydrates Self-Preservation Effect // Physics and Chemistry of Ice, Sapporo: Hokkaido University Press, 1992, - pp. 136–139.
20. А. Ю. Манаков, Ю. А. Дядин. Газовые гидраты при высоких давлениях. - Ж. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева, 2003. - Т. XLVII. - № 3. - С. 28.
21. D. Kashchiev, A. Firoozabadi // J. Crystal Growth, 2003. - 250. – pp. 499.
22. R. Ohmura, M. Ogawa, K. Yasuoka, and Y.H. Mori // J. Phys. Chem. B, 2003. - 107. - pp. 5289.
23. D.L. Zhong, C. Yang, D.P. Liu, Z.M. Wu // J. Crystal Growth, 2011. - 327. pp. 237.
24. J.W. Jung, J.C. Santamarina // J. Crystal Growth, 2012. - 345. –P. 61.
25. Smirnov G.S., Stegailov V.V. // J. Chem. Phys., 2012. - V. 136. - No 4. - pp. 044523.
26. Субботин О.С., Белослудов В.Р., Бродская Е.Н., и др. // Журнал физической химии, 2008. - Т. 82. - № 8. - С. 1467.
27. Дядин Ю.А., Гущин А.Л. Газовые гидраты// Соросовский Образовательный Журнал, 1998. - №3
28. Белослудов В.П., Дядин Ю.А., Лаврентьев М.Ю. Теоретические модели клатратообразования. Новосибирск: Наука, 1991. - 128 с.

29. V.E. Dontsov, A.A. Chernov, Dilution and hydrate forming process in shock waves, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2009. - 52. – pp. 4919–4928.
30. К.В. Komissarov, V.A. Finochenko, Patent RF 2045718, F 25 D 3/12, No. 5044706/13, Appl. 29.05.1992, Publ. 10.10.1995, Bull. No. 28.
31. Y. Kozo, F. Tetsuro, K. Takahiro, K. Yuichi, Pat. GB 2347938 A, C 07 C7/152, N 0006039.2., Publ. 20.09.2000.
32. Пат. 2405740 Российская Федерация, МПК C02F 1/00, B01F 3/04. Ударно-волновой способ получения газогидратов / В.Е. Донцов, В.Е. Накоряков; заявитель и патентообладатель ин-т теплофизики СО РАН - № 2009106493/05; заявл. 24.02.09; опубл. 10.12.10, Бюл. № 34.
33. Пат. 2293907 Российская Федерация, МПК F17C 11/00. Способ хранения природного газа / Мельников В. П. [и др.]; заявитель и патентообладатель ин-т криосферы Земли СО РАН - № 2004125806/06; заявл. 24.08.2004, опубл. 20.02.2007, Бюл. № 5.
34. Пат. 2457010 Российская Федерация, . Способ получения газовых гидратов / Коверда В.П., Решетников А.В., Файзуллин М.З; заявитель и патентообладатель Институт теплофизики Уральского отделения РАН - № 2010146944/05; заявл. 17.11.10; опубл. 27.07.12, Бюл. № 21.
35. С.А. Angel. Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions. - *Chem. Rev.*, 2002. - 102. – pp. 2627–2650.
36. G.P. Johari. Calorimetric Features of High-Enthalpy Amorphous Solids and Glass-Softening Temperature of Water.- *J. Phys. Chem.*, 2003. - 107. – pp. 9063–9070.
37. P.G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. - *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003. – 15. - pp. 1669–1726.
38. K. Hofer, G. Astl, E. Mayer, and G.P. Johary. Vitrified dilute aqueous solutions. 4. Effects of electrolytes and polyhydric alcohols on the glass transition features of hyperquenched aqueous solutions. - *J. Phys. Chem.*, 1991. - 95. - pp. 10777–10781.

39. M.Z. Faizullin, V.N. Skokov, V.P. Koverda. Glass Transition and Crystallization of Water and Aqueous Solutions of Organic Liquids. - *J. Non-Cryst. Solids*, 2010. – 356. - pp. 1153.
40. Bar-Nun, I. Kleinfeld, E. Kochavi. Trapping of gas mixtures by amorphous water ice. - *Phys. Rev. B*, 1988. – 38. – pp. 7749–7754.
41. E. Mayer, A. Hallbrucker. Unexpectedly Stable Nitrogen and Oxygen Clathrate Hydrates from Vapour Deposited Amorphous Solid Water. -*J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1989. - pp. 749–751.
42. M.Z. Faizullin, A.V. Reshetnikov, V.P. Koverda. Synthesis of Methane Hydrate at Low_Temperature Condensation of Molecular Beams. - *Doklady Physics*, 2010. – 55. – pp. 388–390.
43. M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, V.P. Koverda. Glass Transition and Crystallization of Low_Temperature Amorphous Condensates of the Water–Propane Mixture. - *Doklady Physical Chemistry*, 2012. – 442. – pp. 16–18.
44. Пат. 2568731 Российская Федерация, 2014124611/05. Конденсационный способ получения газовых гидратов / Коверда В.П., Файзуллин М.З. – заявл. 17.06.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32.
45. A.N. Kolmogorov. To the statistic theory of crystallization of metals. - *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Mathematics Series*, 1937. – 1. – pp. 355–359.
46. Johnson W.A., Mehl R.E. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. - *Trans. Amer. Inst. Min. Met.*, 1939. - 135. - pp. 416–452.
47. Avrami M. Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change and microstructure. - *J. Chem. Phys.*, 1941. – 9(2). - pp. 177–184.
48. J.B. Zeldovich, To the theory of forming of a new phase. Cavitation. - *JETP (rus)*, 1942. - 12. – pp. 525–538.
49. V.P. Skripov, Homogeneous nucleation in melts and amorphous films, In: *Crystal growth and materials*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, New-York: Oxford, 1977. – pp. 327–328.

50. V.P. Koverda, N.M. Bogdanov, V.P. Skripov, Explosive crystallization of amorphous solids under intensive nucleation, *J. Non-Cryst. Solids*, 1985. – 74. – pp. 181–188.
51. J.H. Hollomon, D. Turnbull, In: *The solidification of metals and alloys*. - N. Y.: Amer. inst. min. and metallurg. engng. Sympos, 1951.
52. T. Inoue, S. Kotake, Formation of water cluster in a free molecular jet of binary mixtures. *J. Chem. Phys.*, 1989. - 91(1). - pp. 162 – 169.
53. Самойлович, Г.С. Гидрогазодинамика: Учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Турбостроение» – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1990. – 384с.
54. Техническая термодинамика: Учебник для вузов / Под ред. В.И. Крутова, - М.: Высшая школа. 1981. - 439 с.
55. Термодинамический расчет сопла Лаваля: учеб.-метод. пособие/ С.В. Рыжков. – М.: Изд-во МГТУ, 2006. - 6 с.
56. Revised release on the pressure along the melting and sublimation curves of ordinary water substance[Электронный ресурс]. – Berlin.: IAPWS, 2008. – Режим доступа: <http://www.iapws.org/relguide/meltsub.pdf>
57. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
58. M.Z. Faizullin, A.V. Vinogradov, V.P. Koverda. Hydrate formation in layers of gas-saturated amorphous ice. – *Chem. Eng. Sci.*, 2015. – 130. – pp. 135-143.