

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ В СИСТЕМЕ
«ЖИДКИЙ ФРЕОН - СНЕЖНАЯ МАССА»****В.В. Корякина¹, В.Р. Решетникова¹, Е.Ю. Шиц²**

¹Институт Естественных Наук, Северо-Восточный Федеральный Университет им. М.К. Аммосова, ул. Белинского, 48, Якутск, Российская Федерация, 677000

E-mail: kvladilina@mail.ru, vikiresh2005@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», ул. Перовского 2, Якутск, Российская Федерация, 677980

E-mail: l.u.shitz@mail.ru

В статье проведены результаты экспериментального исследования кинетики образования и разложения гидрата фреона R134a, полученного из жидкого фреона и снежной массы при температурах ниже -35 °C и атмосферном давлении. Рассчитаны константы скорости роста фреон-гидратной пленки и разложения гидратных частиц, также подсчитана энергия активации процесса диссоциации полученных гидратов. Кинетика образования гидрата из жидкого фреона проанализирована по моделям гетерогенных реакций Аврамы-Ерофеева, Таммана и Яндера, которые показали, что процесс гидратообразования происходит без времени индукции в два этапа - кинетический и диффузионный. Показано, что в течение уже первой минуты формируется пленка гидрата фреона толщиной в 60 мкм, кинетика образования которой хорошо согласуется с кинетической моделью Яндера для реакций, лимитируемых односторонней объемной диффузией вещества. Установлено, что скорость объемно-диффузионного гидратообразования составляет 1 мкм/мин. Показано, что в условиях эксперимента получены гидраты фреона с газосодержанием 30 мл на 1 мл воды, что соответствует неполному заполнению полостей гидратной решетки. Энергия активации их разложения составляет 96,7 кДж/моль и согласуется с данными ранее проведенных ЯМР-исследований, и сопоставимо с энергиями активации разложения гидрата углекислого газа и гидрата этана, которые также характеризуются более высокими равновесными температурами гидратообразования по сравнению с гидратами метана или природного газа. Полученные в работе данные могут оказаться полезны при разработке газогидратных технологий хранения газов и для детального понимания физико-химических особенностей формирования гидратов из жидких гидратообразователей.

Ключевые слова: газовый гидрат, гидрат фреона, кинетика гидратообразования, скорость гидратообразования, гидратообразование в конденсированной фазе

**KINETICS OF FORMATION AND DECOMPOSITION OF HYDRATES
IN THE «LIQUID FREON - SNOW MASS» SYSTEM****V.V. Koryakina¹, V.R. Reshetnikova¹, E.Yu. Shits²**

¹Institute of Natural Sciences, North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, st. Belinskogo, 48, Yakutsk, Russian Federation, 677000

E-mail: kvladilina@mail.ru, vikiresh2005@gmail.com

²Federal Research Center "Yakut Scientific Center SB RAS", st. Perovskogo 2, Yakutsk, Russian Federation, 677980

E-mail: l.u.shitz@mail.ru

The article presents the results of an experimental study of the kinetics of formation and decomposition of R134a freon hydrate obtained from liquid freon and snow mass at temperatures

below -35°C and atmospheric pressure. The rate constants of freon hydrate film growth and decomposition of hydrate particles were calculated, and the activation energy of the dissociation process of the obtained hydrates was also calculated. The kinetics of hydrate formation from liquid freon was analyzed using the models of heterogeneous reactions of Avrami-Erofeev, Tamman and Yander, which showed that the process of hydrate formation occurs without induction time in two stages - kinetic and diffusion. It was found that the rate of volumetric-diffusion hydrate formation is 1 µm/min. It was shown that under the experimental conditions, freon hydrates with a gas content of 30 ml to 1 ml of water were obtained, which corresponds to incomplete filling of the cavities of the hydrate lattice. The activation energy of their decomposition is 96.7 kJ/mol and is consistent with the data of previously conducted NMR studies, and is comparable with the activation energies of decomposition of carbon dioxide hydrate and ethane hydrate, which are also characterized by higher equilibrium temperatures of hydrate formation compared to methane or natural gas hydrates. The data obtained in the work may be useful in the development of gas hydrate technologies for gas storage and for a detailed understanding of the physicochemical features of the formation of hydrates from liquid hydrate formers.

Keywords: gas hydrate, freon hydrate, hydrate formation kinetics, hydrate formation rate, hydrate formation in the condensed phase

Для цитирования:

Корякина В.В., Решетникова В.Р., Шиц Е.Ю. Кинетика образования и разложения гидратов в системе «жидкий фреон - снежная масса». *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 45–51. DOI: 10.6060/rcj.2024684.5.

For citation:

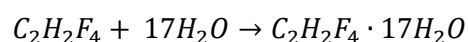
Koryakina V.V., Reshetnikova V.R., Shits E.Yu. Kinetics of formation and decomposition of hydrates in the «liquid freon - snow mass» system. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 45–51. DOI: 10.6060/rcj.2024684.5.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических особенностей процессов роста и диссоциации газовых гидратов является ключевой задачей при создании эффективных газогидратных технологий, а также для понимания фундаментальных свойств этих соединений. Одними из модельных гидратных систем для исследования физико-химических параметров процессов синтеза и диссоциации газогидратов являются системы на основе фреонов, достаточно удобные для изучения за счет относительно высоких температур и низких давлений гидратообразования [1]. Также известно, что гидраты фреонов могут найти свое непосредственное применение в качестве: агентов обессоливания воды [2-4], веществ для потенциального хранения фторпроизводных [5], вспомогательного компонента при секвестрации углекислого газа в форме двойного газогидрата [6], а также агентов-рефрижерантов для запаса и хранения холода с их использованием при пиковых нагрузках электросетей [7,8].

Известно, что гидрат фреона формирует гранецентрированную кубическую структуру КС-II, формула элементарной ячейки которой $16D \cdot 8H \cdot 136H_2O$, схожа со структурой гидратов природных и попутных газов [1]. В ячейке гидрата

фреона заполняются только большие полости H, и, таким образом, при полном их заполнении общая формула гидрата приобретает вид $8H \cdot 136H_2O$, а в перерасчете на 1 молекулу газа приходится 17 молекул воды:



Процесс образования [9-11] и разложения [12-13] гидратов различных фреонов изучен достаточно хорошо, при этом качестве реагентов использовалась жидкая вода и газообразный фреон. Работ по изучению процессов образования и разложения гидратов фреона, полученного из льда, немного [14], а из снежной массы - еще меньше [15,16]. При этом практически во всех случаях в качестве гидратообразователя рассматривается только газообразный фреон. Изучение гидратообразования из конденсированного фреона в форме его эмульсии в воде рассмотрен в работах [17,18], где исследован процесс гидратообразования при фазовом переходе жидкого фреона в газообразное состояние.

Таким образом, экспериментального изучения кинетики гидратообразования в конденсированных фазах - из жидкого фреона и твердофазной воды (лед/снег) ранее не проводилось, что и обуславливало актуальность и цель проведенных нами исследований.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись гидраты 1,1,1,2-тетрафторэтана ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, фреон-134a, R134a, Zhejiang Sanmei Chemical Ind. Co., Ltd., Китай), который известен как гидратообразующий фреон с самым низким давлением гидратообразования [19]. Давление насыщенных паров для этого фреона при 246.5 К равно 101.1 кПа, плотность паров 4.4 кг/м³ при комнатной температуре. Синтез гидрата осуществляли из снега и жидкого фреона при температурах от 228 до 238 К и атмосферном давлении путем механического смешивания снега и жидкого фреона в соотношении 1:1 в течение 5 мин. После синтеза гидрата температуру поднимали до 253 К для испарения избытка жидкого фреона в течение 30 мин. Далее образцы использовали в экспериментах по разложению для изучения гидратосодержания.

Кинетические параметры образования гидратов фреона изучали визуальной регистрацией толщины гидратной фазы, формируемой на поверхности ледяных заготовок размером 2х2 см при температуре 228 К. Для этого несколько заготовок льда погружали в жидкий фреон с температурой 228 К, и в каждый определенный момент времени вынимали по одному образцу и подвергали шоковой заморозке в жидком азоте. Затем скалывали образец, на месте скола измеряли толщину гидратной пленки путем его наблюдения под микроскопом с точностью 10 мкм.

Описание кинетик гидратообразования проводили путем подбора кинетических моделей формальной кинетики для твердофазных реакций по моделям Аврами-Ерофеева, Таммана и Яндера (табл. 1) [20, 21], энергию активации вычисляли с помощью уравнения Аррениуса [20-22].

Таблица 1

Кинетические модели твердофазных реакций, использованные в работе

Модель	Уравнение	Применение	Процесс
Яндера	$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = kt$	Описывает твердофазные взаимодействия, которые лимитируются односторонней объемной диффузией	Рост
Таммана	$[-\lg(1 - \alpha)]^{1/n} = kt$	Учитывает дефекты решетки на которой происходит рост кристаллов	Рост
Аврами-Ерофеева	$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k \ln t$	Описывает реакции при постоянной температуре и учитывает зародышеобразование	Рост, диссоциация

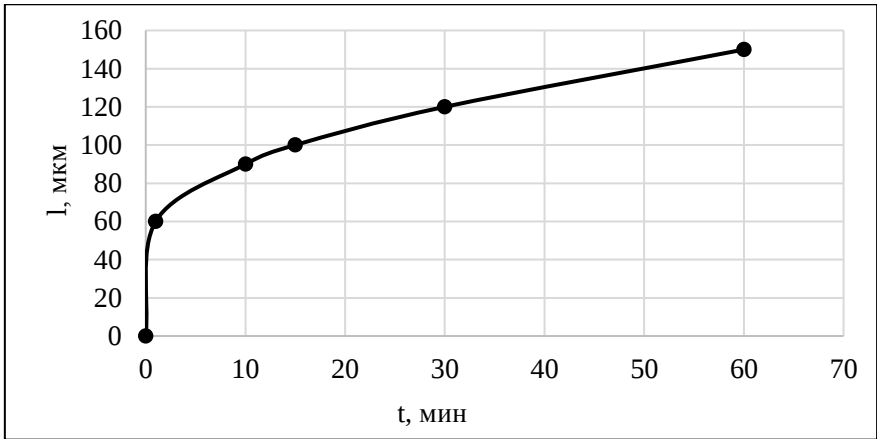


Рис. 1. Зависимость толщины гидратной пленки, растущей на поверхности льда, от времени синтеза гидрата

Кинетику разложения полученных гидратов изучали волюмометрически при трех температурах (283, 293 и 298 К). По полученным кинетическим данным вычисляли константы скорости и энергии активации реакции разложения гидрата фреона по уравнению Аррениуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена кривая роста гидратной пленки на поверхности льда из жидкого фреона. Видно, что кривая представляет собой параболу без периода ускорения (времени индукции),

что характерно для процессов с замедлением скорости процесса за счет преобладания диффузионного контроля по мере развития реакции. В течение уже первой минуты, в период нуклеации, формируется пленка гидрата толщиной в 60 мкм, причем половина массы гидрата формируется до 5 мин. Таким образом, для полного гидратообразования из снежной массы и жидкого фреона будет достаточно времени в 3-5 мин, так как снежные кристаллы имеют толщину в среднем около 80 мкм [23].

По прошествии кинетического периода гидратообразования, процесс переходит в стационарный объемно-диффузионный режим со скоростью формирования гидратной корки равной около 1 мкм/мин.

Исследование роста гидратов фреона на поверхности льда показало, что скорость формирования гидратной пленки из жидкого фреона хорошо согласуется с кинетической моделью Яндера ($R^2=0,998$), которая описывает твердофазные взаимодействия, лимитируемые односторонней объемной диффузией вещества (рис. 2). По модели Яндера константа скорости гидратообразования из жидкого фреона и льда составляла $0,011 \text{ мин}^{-1}$.

Невозможность описать кинетику гидратообразования с использованием модели Таммана ($R^2=0,787$) показывает, что дефекты на поверхности льда в ходе гидратообразования отсутствуют, формируется однородная кристаллическая структура гидрата. Несовпадение с моделью Аврами-Ерофеева ($R^2=0,910$) указывает на двустадийность процесса - на первом протекает зародышеобразование, после которого преобладающим механизмом становится диффузия. Так, например, известно, что процесс газозного гидратообразования лимитируется диффузией газа-гидратообразователя в зоны роста гидрата из снежной массы [16].

Исследование кинетики диссоциации гидратов фреона показало, что газосодержание составляет около 30 мл на 1 мл воды, что соответствует содержанию гидратной фазы 40 мас.% от теоретически возможного выхода. Также установлено, что с ростом температуры на 10 градусов скорость диссоциации гидрата фреона увеличивается в 2,2 раза (табл. 2).

Анализ полученных данных с использованием уравнения Аррениуса показал, что энергия активации реакции разложения гидрата составляет 96,7 кДж/моль, что сопоставимо с энергией активации разложения гидрата фреона, синтезированного

из льда и газообразного фреона (108 кДж/моль) [24], и с энергиями активации разложения гидрата углекислого газа (102,9 кДж/моль) и гидрата этана (105,0 кДж/моль) [25].

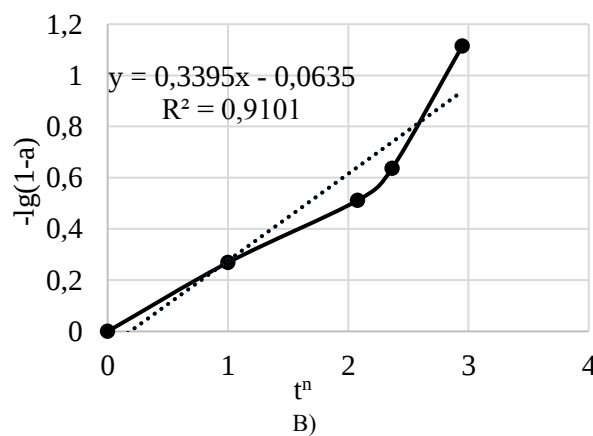
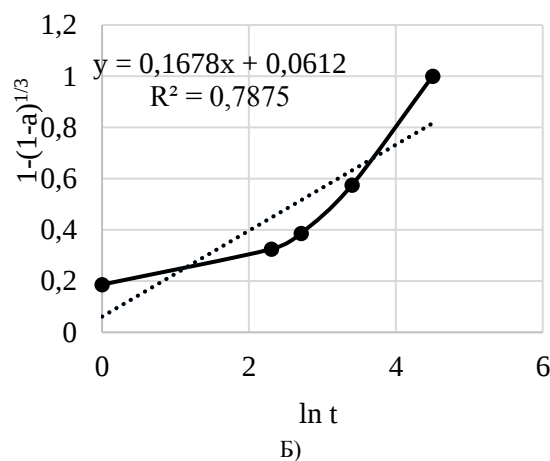
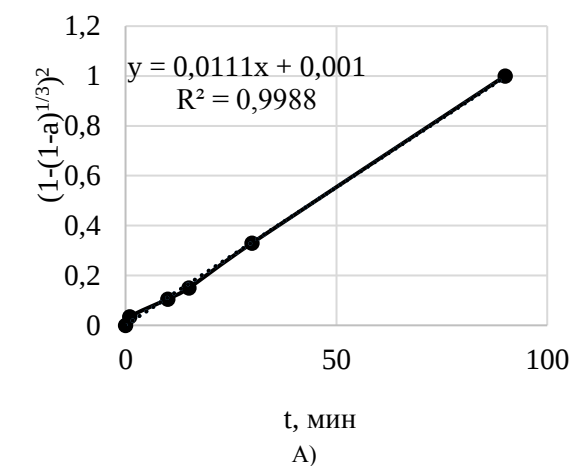


Рис. 2. Кинетические кривые однонаправленного роста гидрата фреона на поверхности льда

Таблица 2

Значения констант скорости (K) и энергии активации (E_{акт}) разложения гидрата фреона, синтезированного из снежной массы

T, K	K, мин ⁻¹	E _{акт} , кДж/моль гидрата
283	0,37	96,7±4,5
293	0,83	
298	1,00	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования кинетики роста и диссоциации гидратов фреона из снежной массы показали, что:

- рост гидрата фреона из жидкого гидратообразователя и снежных частиц при атмосферном давлении происходит в два этапа: в кинетической области без периода индукции до глубины пленки

в 60 мкм, затем - со скоростью 1 мкм/мин в стационарно-диффузионном режиме;

- формирование гидрата из жидкого фреона описывается кинетической моделью Яндера, константа скорости процесса 0,011 мин⁻¹;

- показано, что в условиях синтеза гидрата при атмосферном давлении содержание гидрата лед-гидратной смеси составляет 40 мас. %;

- установлено, энергия активации диссоциации гидрата сопоставима с таковыми для гидратов углекислого газа и этана.

Работа выполнена в рамках федерального проекта "Приоритет 2030" национального проекта "Наука и университеты".

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Boca Raton: CRC Press. 2007. 752 p.

2. Meleshkin A.V., Sagidullin A.K., Misyura S.Y., Morozov V.S., Marasanov N.V., Glezer V.V., Madygulov M.Sh., Mito M.T. Phase Equilibrium for Hydrofluorocarbon R134a Hydrate. Hydrate-Based Desalination of NaCl Salt Solution. J. Engin. Thermophys. 2024. V. 33. P. 652–662. DOI: 10.1134/S1810232824030172.

3. Curto D., Franzitta V., Guercio A. A Review of the Water Desalination Technologies. Appl. Sci. 2021. V. 11. N 670. 32 p. DOI: 10.3390/app11020670.

4. Nallakukkala S., Bhajan L. Seawater and produced water treatment via gas hydrate: Review. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. 24 p. DOI:10.1016/j.jece. 2021.105053.

5. Сергеева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Малышев В.М., Воротынцев В.М. Кинетика роста пленки газового гидрата фреон-12 вдоль поверхности воды. Известия СПбГТИ(ТУ). 2019. № 50 (76). С. 27-32.

6. Doubra P., Hassanalizadeh R., Naidoo P., Ramjugernath D. Thermodynamic measurement and modeling of hydrate dissociation for CO2/refrigerant + sucrose/fructose/glucose solutions. AIChE Journal. 2021. V. 67. 11 p. DOI: 10.1002/aic.17379.

7. Hashemi H. Babaee S., Mohammadi A.H., Naidoo P., Ramjugernath D. Experimental study and modeling of the kinetics of refrigerant hydrate formation. The Journal of Chemical Thermodynamics. 2015. V. 82. P. 47-52. DOI: 10.1016/j.jct.2014.10.017.

8. Wang X, Dennis M., Hou L. Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. V. 36. .P. 34–51. DOI: 10.1016/j.rser.2014.04.032.

9. Vlasov V.A., Zavodovsky A.G., Madygulov M.Sh., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. Pulsed NMR investigation of the supercooled water-gas hydrate-gas metastable equilibrium.

REFERENCES

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Boca Raton: CRC Press. 2007. 752 p.

2. Meleshkin A.V., Sagidullin A.K., Misyura S.Y., Morozov V.S., Marasanov N.V., Glezer V.V., Madygulov M.Sh., Mito M.T. Phase Equilibrium for Hydrofluorocarbon R134a Hydrate. Hydrate-Based Desalination of NaCl Salt Solution. J. Engin. Thermophys. 2024. V. 33. P. 652–662. DOI: 10.1134/S1810232824030172.

3. Curto D., Franzitta V., Guercio A. A Review of the Water Desalination Technologies. Appl. Sci. 2021.V. 11. N 670. 32 p. DOI: 10.3390/app11020670.

4. Nallakukkala S., Bhajan L. Seawater and produced water treatment via gas hydrate: Review. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. 24 p. DOI:10.1016/j.jece. 2021.105053.

5. Sergeeva M.S., Petuhov A.N., Shablykin D.N., Malyshev V.M., Vorotyncev V.M. Kinetics of freon-12 gas hydrate film growth along the water surface. Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University). 2019. V.50. N76. P. 27-32. (in Russian).

6. Doubra P., Hassanalizadeh R., Naidoo P., Ramjugernath D. Thermodynamic measurement and modeling of hydrate dissociation for CO2/refrigerant + sucrose/fructose/glucose solutions. AIChE Journal. 2021. V. 67. 11 p. DOI: 10.1002/aic.17379.

7. Hashemi H. Babaee S., Mohammadi A.H., Naidoo P., Ramjugernath D. Experimental study and modeling of the kinetics of refrigerant hydrate formation. The Journal of Chemical Thermodynamics. 2015. V. 82. P. 47-52. DOI: 10.1016/j.jct.2014.10.017.

8. Wang X, Dennis M., Hou L. Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. V. 36. P. 34–51. DOI: 10.1016/j.rser.2014.04.032.

9. Vlasov V.A., Zavodovsky A.G., Madygulov M.Sh., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. Pulsed NMR investigation of the supercooled water-gas hydrate-gas metastable equilibrium. Russian Journal of Physical Chemistry. 2013.V. 87. N 11. P. 1789-1792. DOI: 10.1134/S0036024413110228.

- Russian Journal of Physical Chemistry. 2013.V. 87. N 11. P. 1789-1792. DOI: 10.1134/S0036024413110228.
10. Chiglintseva A., Gimaltdinov I., Chiglintsev I., Nasyrov A. The dynamics of pressure waves in bubble zones of a spherical shape with a hydrate forming gas. AIPConferenceProceedings. 2023. V.2700. N 1. Art. 020020. DOI: 10.1063/5.0124950.
11. Заводовский А. Г., Мадыгулов М. Ш., Решетников А. М. Кинетика роста газогидрата фреона-12 при термоциклировании образца. Криосфера Земли. 2017. Т. XXI. № 5. С. 55-62. DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2017-5(55-62).
12. Мельников В. П., Поденко Л. С., Нестеров А. Н., Решетников А. М. Релаксационный ЯМР-анализ фазовых превращений воды в дисперсионной системе вода/гидрат фреона-12/углеводород при диссоциации гидрата. Доклады академии наук. 2010. Т. 433. № 1. С. 59-61. DOI: 10.1134/S001250161007002X.
13. Заводовский А.Г., Мадыгулов М.Ш., Щипанов В.П. Индукционные явления при диссоциации газогидрата фреона-12. Вестник Тюменского государственного университета. Серия: Физико-математическое моделирование. 2018. Т. 4. № 1. С. 23-38. DOI:10.21684/2411-7978-2018-4-1-23-38.
14. Madygulov M., Zavodovsky A., Shchipanov V. Kinetics of gas hydrates formation and growth based on modified ice. Oil and Gas Studies.2017. N 6. P. 117-122. DOI: 10.31660/0445-0108-2017-6-117-122.
15. Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Белова С.В. Задача об образовании газогидрата в замкнутом объеме, насыщенном газом и снегом. Вестник Томского Государственного Университета. 2017. № 46. С. 86-102. DOI: 10.17223/19988621/46/11.
16. Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Белова С.В. Задача об образовании гидрата в слое снега при нагнетании холодного газа. Математ. физика и компьютер. моделирование. 2018. Т. 21. № 3. С. 58-73. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2018.3.6.
17. Meleshkin A., Marasanov N. Study of Enhancement of Synthesis of Freon 134a Gas Hydrate During Boiling of Liquefied Gas with Its Simultaneous Stirring with Water. Journal of Engineering Thermophysics. 2021. V. 30. P. 699-703. DOI: 10.1134/S1810232821040135.
18. Meleshkin A., Shkoldina A. Modeling of Freon 134a Gas Hydrate Synthesis via Boiling and Condensation of Gas in a Volume of Water. Journal of Engineering Thermophysics. 2021. V. 30. P. 693-698. DOI: 10.1134/S1810232821040123.
19. Hashimoto S., Makino T., Inoue Y., Ohgaki K. Three-Phase Equilibrium Relations and Hydrate Dissociation Enthalpies for Hydrofluorocarbon Hydrate Systems: HFC-134a, -125, and -143a Hydrates. Journal of Chemical & Engineering Data. 2010. V.55. N 11. P. 4951–4955. DOI:10.1021/je100528u
20. Малько М.В., Василевич С.В., Митрофанов А.В., Мизонов В.Е. Новый метод анализа термогравиметрических данных. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 24-32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348.
21. Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Малько М.В., Василевич С.В., Зарубин З.В. Формально-кинетические подходы к описанию термического разложения материалов –проблемы идентификации параметров и интерпретации результатов: краткий обзор. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 6-16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
10. Chiglintseva A., Gimaltdinov I., Chiglintsev I., Nasyrov A. The dynamics of pressure waves in bubble zones of a spherical shape with a hydrate forming gas. AIP Conference Proceedings. 2023. V. 2700. N 1. Art. 020020. DOI: 10.1063/5.0124950.
11. Zavodovsky A. G., Madygulov M. Sh., Reshetnikov A. M. Kinetics of Freon-12 gas hydrate growth during thermal cycling of a sample. Earth's Cryosphere. 2017. V. XXI. N 5. P. 55-62. DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2017-5(55-62). (in Russian).
12. Melnikov V. P., Podenko L. S., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M. Relaxation NMR analysis of phase transitions of water in dispersed system of "water/freon-12 hydrate/hydrocarbon" at hydrate dissociation. Doklady akademii nauk. 2010. V. 433. N 1. P. 59-61DOI: 10.1134/S001250161007002X. (in Russian).
13. Zavodovsky A., Madygulov M., Shchipanov V. Induction Phenomena at the Dissociation of Gas Hydrate Freon-12. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy.2018. V. 4. P. 23-38. DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-1-23-38. (in Russian).
14. Madygulov M., Zavodovsky A., Shchipanov V. Kinetics of gas hydrates formation and growth based on modified ice. Oil and Gas Studies.2017. N 6. P. 117-122. DOI: 10.31660/0445-0108-2017-6-117-122.
15. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Belova S.V. The problem of gas hydrate formation in a closed volume saturated with gas and snow. Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics. 2017. V. 46. P. 86-102. DOI: 10.17223/19988621/46/11. (in Russian).
16. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Belova S.V. The problem of the formation of hydrate in the layer of snow at the injection of cold gas. Mathematical Physics and Computer Simulation. 2018. V. 21. N 3. P. 58-73. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2018.3.6.(in Russian).
17. Meleshkin A., Marasanov N. Study of Enhancement of Synthesis of Freon 134a Gas Hydrate During Boiling of Liquefied Gas with Its Simultaneous Stirring with Water. Journal of Engineering Thermophysics. 2021. V. 30. P. 699-703. DOI: 10.1134/S1810232821040135.
18. Meleshkin A., Shkoldina A. Modeling of Freon 134a Gas Hydrate Synthesis via Boiling and Condensation of Gas in a Volume of Water. Journal of Engineering Thermophysics. 2021. V. 30. P. 693-698. DOI: 10.1134/S1810232821040123.
19. Hashimoto S., Makino T., Inoue Y., Ohgaki K. Three-Phase Equilibrium Relations and Hydrate Dissociation Enthalpies for Hydrofluorocarbon Hydrate Systems: HFC-134a, -125, and -143a Hydrates. Journal of Chemical & Engineering Data. 2010. V. 55. N 11. P. 4951–4955. DOI:10.1021/je100528u.
20. Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Mitrofanov A.V., Mizonov V.E. An innovate method of thermogravimetric data analysis. ChemChem Tech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 3. P. 24-32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348.
21. Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Zarubin Z.V. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials - problems of parameter identification and results interpretation: A brief review. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.

22. Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Баданов М.А. Физико-химическое изучение поведения муллитового прекурсора, синтезированного соосаждением. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 97-102. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6478.
23. Морозов Ю. Занимательная метеорология Д.О. Святского и Т.Н. Кладо. Наука и жизнь. 2009. № 2. 52 с.
24. Koryakina V.V., Shitz E.Yu., Portnyagin A.S. Study of Kinetics of Tetrafluoroethane Hydrate Dissociation Using NMR Spectroscopy. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2023. V. 59. N 4. P. 743-747. DOI: 10.1007/s10553-023-01578-6.
25. Clarke M.A., Bishnoi P.R. Determination of the intrinsic kinetics of CO₂ gas hydrate formation using in situ particle size analysis. Chemical Engineering Science. 2005. V. 60. N 3. P. 695-709. DOI: 10.1016/j.ces.2004.08.040.
22. Filatova N.V., Kosenko N.F., Badanov M.A. Physico-chemical study of the behavior of a mullite precursor synthesized with co-precipitation ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 11. P. 97-102. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6478.
23. Morozov Yu. Zanimatel'naya meteorologiya D.O. Svyatskogo i T.N. Klado. Nauka i zhizn'. 2009. N 2. 52 p. (in Russian).
24. Koryakina V.V., Shitz E.Yu., Portnyagin A.S. Study of Kinetics of Tetrafluoroethane Hydrate Dissociation Using NMR Spectroscopy. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2023. V. 59. N 4. P. 743-747. DOI: 10.1007/s10553-023-01578-6.
25. Clarke M.A., Bishnoi P.R. Determination of the intrinsic kinetics of CO₂ gas hydrate formation using in situ particle size analysis. Chemical Engineering Science. 2005. V. 60. N 3. P. 695-709. DOI: 10.1016/j.ces.2004.08.040.

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024