ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ

А.В. Мелешкин^{1,2,3}, В.С. Морозов^{1,3}, В.А. Князьков¹, Б.А. Климов¹

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, пр. Лаврентьева 1, Новосибирск, Россия, 630090 ²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия, 630090 ³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050

E-mail: mav@itp.nsc.ru, morozov.vova.88@mail.ru

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса образования гидрата углекислого газа в коллоидном водном растворе серебра (Ag) и анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) додецилсульфат натрия (SDS) выступающего одновременно кинетическим промотором гидратообразования и стабилизирующим коллоидный раствор веществом. Металлические наночастицы серебра были выбраны для исследования из-за высокой удельной поверхности, на которой потенциально может появиться начальный зародыш газового гидрата, причем из-за наличия большого количества частиц серебра количество зародышей при кристаллизации возрастает. Кроме того, металлические частицы могут участвовать в процессе переноса газа от границы раздела жидкость-газ к объему жидкости. В статье представлено 12 экспериментов с различными концентрациями компонентов раствора, а именно, массовая концентрация нанопорошка Ag составляла 0, 0,0005%, 0,001% и массовая концентрация SDS составляла 0, 0,1% и 0,3%. Для каждой комбинации концентраций компонентов было проведено исследование газопоглощения продолжительностью 120 ч. Был выявлен промотирующий эффект каждой из добавок по отдельности, при этом кинетические характеристики процесса гидратообразования отличалась. Добавление наночастиц Ад приводило к ускорению газопоглощения (величина, пропорциональная количеству образовавшегося гидрата), а добавление SDS меняло форму кинетической кривой. В этом случае, после окончания растворения газа через некоторое время происходил интенсивный скачок газопоглощения. При этом одновременное увеличение концентраций SDS и нанопорошка Ag привело к еще большему газопоглощению. При массовых концентрациях SDS (0,3% масс.) и наночастиц Ад (0,001% масс.) реализовалась максимальное газопоглощение при образовании гидрата, с отношением количества молей поглощенного газа к количеству молей воды около 0,1.

Результаты этой работы могут оказаться полезными для ускорения процесса образования гидрата, что важно, например, для повышения эффективности газогидратной технологии улавливания углекислого газа из газовых смесей.

Ключевые слова: газовые гидраты, синтез, SDS, наночастицы Ag, углекислый газ

STUDY OF THE PROCESS OF CARBON DIOXIDE HYDRATE FORMATION IN A COLLOIDAL SOLUTION OF WATER + AG + SDS

A.V. Meleshkin^{1,2,3}, V.S. Morozov^{1,3}, V.A. Knyazkov¹, B.A. Klimov¹

¹Kutateladze Institute of Thermophysics Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 1 Lavrentyev Ave., Novosibirsk Russia, 630090

²Novosibirsk State University, 2, Pirogova st., Novosibirsk, Russia, 630090

³National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk Russia, 634050 E-mail: mav@itp.nsc.ru, morozov.vova.88@mail.ru

This work presents the results of experimental studies of the formation of carbon dioxide hydrate in a colloidal aqueous solution of silver (Ag) and anionic surfactant (surfactant) sodium dodecyl sulfate (SDS), which simultaneously acts as a kinetic promoter of hydrate formation and a stabilizing substance for the colloidal solution. Metallic silver nanoparticles were chosen for the study due to their high specific surface area, on which the initial nucleus of the gas hydrate can potentially appear, and due to the presence of a large number of silver particles, the number of nuclei increases during crystallization. In addition, metal particles can participate in the process of gas transfer from the liquid-gas interface to the bulk of the liquid. The article presents 12 experiments with different concentrations of the solution components, namely, the mass concentration of Ag nanopowder was 0, 0.0005%, 0.001% and the mass concentration of SDS was 0, 0.1% and 0.3%. For each combination of component concentrations, a gas absorption study was conducted for 120 h. A promoting effect was revealed for each of the additives separately, while the kinetic characteristics of the hydrate formation process differed. The addition of Ag nanoparticles led to an acceleration of gas absorption (amount proportional to the amount of hydrate formed), and the addition of SDS changed the shape of the kinetic curve. In this case, after the end of gas dissolution, an intense jump in gas absorption occurred after some time. At the same time, a simultaneous increase in the concentrations of SDS and Ag nanopowder led to even greater gas absorption. At mass concentrations of SDS (0.3% by weight) and Ag nanoparticles (0.001% by weight), maximum gas absorption was realized during hydrate formation with a ratio of moles of absorbed gas to moles of water close to 0.1. The results of this work may prove useful in accelerating the hydrate formation process, which is important, for example, for increasing the efficiency of gas hydrate technology for capturing carbon dioxide from gas mixtures.

Keywords: gas hydrates, synthesis, SDS, Ag nanoparticles, carbon dioxide

Для цитирования:

Мелешкин А.В., Морозов В.С., Князьков В.А., Климов Б.А. Исследование процесса образования гидрата углекислого газа в коллоидном растворе, содержащем частицы серебра и додецилсульфат натрия. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва).* 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 52–59. DOI: 10.6060/rcj.2024684.6.

For citation:

Meleshkin A.V., Morozov V.S., Knyazkov V.A., Klimov B.A. Study of the process of carbon dioxide hydrate formation in a colloidal solution of water + Ag + SDS. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 52–59. DOI: 10.6060/rcj.2024684.6.

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения, образованные из воды и газа при обеспечивающих их термодинамическую стабильность термобарических условиях (пониженные относительно комнатной температуры, повышенные давления) [1–3]. Молекулы газа (гостя) располагается в полостях полиэдрического каркаса (хозяина), построенного водородно-связанными молекулами воды. Взаимодействие между хозяином и гостем в газовых гидратах исключительно Ван-дер-Ваальсово [1-3]. В зависимости от размера и природы молекул гостя, могут образовываться гидраты нескольких структурных типов. Наиболее распространенными структурами являются кубические структуры І и ІІ (sI и sII), а также гексагональная структура (sH) [1-3]. Впервые научное сообщество обратило внимание на гидраты в связи необходимостью борьбы с образованием газогидратных пробок при транспортировке

Ros. Khim. Zh. 2024. V. 68. N 4

и добыче нефти и газа [4,5]. Природные газовые гидраты являются одним из самых перспективных и экологически чистых источников энергии [6-9]. Месторождения природных газовых гидратов находятся по всему миру в верхних слоях осадочных толщ морей и океанов, а также в районах вечной мерзлоты [6]. Потенциальные запасы природного газа в морских газогидратных месторождениях составляют ~ 10^{15} м³, что на порядок выше разведанных запасов природного газа добываемого из месторождений традиционного типа [10,11]. Потенциальное применение синтетических газовых гидратов связано: 1) с хранением газа (в 1 объеме газового гидрата может находиться до 170 объемов газа) [12]; 2) с транспортировкой газа (осуществлять транспортировку гидрата природного газа в отличие от сжиженного газа более безопасно и энергетически выгодно, особенно для северных регионов) [12,13]; 3) с улавливанием и секвестированием диоксида углерода [14,15]; 4) с разделением газовых смесей [16]; 5) с опреснением воды [17].

Увеличить длительность хранения газового гидрата при атмосферном давлении можно за счет: 1) увеличения размера частиц гидрата; 2) использовать плотный толстый слой частиц гидрата; 3) применения температурной области, при которой возникает самоконсервация гидрата [18–22].

Для снижения экономических затрат связанных с синтезом искусственных газовых гидратов на практике применяют промоторы гидратообразования (кинетические и термодинамические), механические воздействия (перемешивание, распыление и барботирование) и внешние поля (электромагнитные, акустические и электрические) [12, 23–28]. Термодинамические промоторы сдвигают область стабильности гидратов в более низкие давления и более высокие температуры, а кинетические промоторы ускоряют рост гидрата (уменьшают время индукции гидратов, увеличивают количество центров гидратообразования, повышают скорость роста газового гидрата) [12,23]. В работах [29,30] рассмотрены виды термодинамических промоторов, применяемых для синтеза гидрата СО₂: тетрагидрофуран, циклопентан, тетра-нбутиламмоний бромид и др. Виды кинетических промоторов: додецилсульфат натрия, твин-80, металлические частицы и оксиды металлов, графен и углеродные нанотрубки [29,31]. Добавление наночастиц в жидкость изменяет ее теплофизические свойства, что влияет на скорость роста гидрата за счет изменения тепломассообмена и создания дополнительных центров зародышеобразования [32]. Длительность образования гидрата сокращается с увеличением массовой доли наночастиц в водном растворе [25]. Однако наночастицы в жидкости способны коагулировать из-за высокой поверхностной энергии образуя кластеры, что приводит к нестабильности коллоидного раствора [33, 34]. Применение ПАВ препятствует коагуляции частиц в растворе [33].

Анализ литературы показал, что большинство исследований влияния наночастиц на синтез газовых гидратов проводилось с использованием стабилизированных ПАВ коллоидных растворов. Различные виды промоторов, а также совместное применение нескольких видов промоторов оказывают различное влияние на кинетические характеристики процессов образования газовых гидратов. Сравнение разных промоторов позволит лучше понять физические механизмы роста гидрата CO₂, а также пути увеличения скорости потребления газа при гидратообразовании в случае изменении начальной концентрации компонентов в растворе.



Рис. 1. Схема (слева) и фото (справа) экспериментальной установки: 1 – автоклав; 2 - крышку; 3 - датчик давления; 4 - датчик температуры; 5 - система сбора и обработки данных; 6 - газовый баллон

Целью данной работы было экспериментальное исследование процесса образования гидрата углекислого газа в чистой воде, воде с SDS, воде с наночастицами Ag, а также в коллоидном растворе вода + Ag + SDS. Другой важной целью работы являлось сравнение интенсивности поглощения газа и его количества в ходе образования гидрата углекислого газа при различных массовых концентрациях компонентов в коллоидном растворе. В настоящей работе в отличие от работы [35] исследован процесс образования гидрата в статических условиях в течение более длительного времени (120 ч) без перемешивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальное исследование проводилось в автоклаве, схема и общий вид которого представлен на рис. 1. Рабочая часть установки (1) выполнена в виде цилиндрического резервуара из нержавеющей стали диаметром 48 мм и высотой 80 мм. В крышку экспериментальной установки (2) встраивались вентили для сброса и ввода газа. Датчик давления (3) (ОВЕН ПД100-ДИ10,0-111-0,5, класс точности 0,5%) и датчик температуры (4) (ОВЕН ДТС054-50Ь.ВЗ.50/0,3, погрешность измерения температуры 0,05 °С) использовались для измерения давления и температуры в газе.

На дне экспериментальной установки располагался донный вентиль и датчик температуры (ОВЕН ДТС054-50Ь.В3.50/0,3) для измерения температуры коллоидного раствора. Данные из датчиков считывались системой сбора и обработки данных MasterSCADA (5) с частотой 1 Гц. Охлаждение экспериментальной установки проводилось путем прокачки охлаждающей жидкости Тосол 40 с температурой - 1,5 °С через рубашку охлаждения резервуара. Подача и поддержание температуры охлаждающей жидкости осуществлялись с помощью криотермостата жидкостного FT-205-25 (AO «ЛОИП», Россия). Производительность насоса криотермостата составляет 10,5 л/мин, а точность поддержания температуры ±0,2 °С. Углекислый газ поступал из 40 л баллона (6) с углекислым газом. Во всех экспериментах использовался углекислый газ с содержанием CO₂ > 99,995%.

КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР

Для приготовления растворов использовалась вода, прошедшая глубокую очистку с помощью системы Millipore Direct Q-3 UV. Коллоидный раствор с наночастицами серебра был получен методом лазерной абляции в жидкости. Использовался Nd:YAG лазер на длине волны 1064 нм, длительность импульсов 11 нс, площадь эффективного пятна 0,1 мм², плотность энергии в пучке на мишени 9,6±0,1 Дж/см, было произведено 10000 импульсов. Полученные растворы имели наночастицы размером 5 – 10 нм. Массовая концентрация частиц серебра в растворе составила около 0,0005% и 0,001%.

Для получения коллоидного раствора с ПАВ в раствор добавляли додецилсульфат натрия (NaC₁₂H₂₅SO₄ (SDS)) в концентрации 0,1 масс% или 0,3 масс%. Для приготовления раствора применялся SDS химической степени чистоты (NaC₁₂H₂₅SO₄ > 99.9%). Далее раствор с необходимыми концентрациями выдерживали в ультразвуковой ванне на протяжении 1 ч для равномерного распределения частиц серебра в объеме раствора и полного растворения SDS. Масса раствора для лазерной абляции во всех случаях составляла 20 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Автоклав (рис. 1) начинал охлаждаться путем прокачки через водяную рубашку теплоноси-

теля с температурой -1,5 °С. Далее в автоклав помещалось 20 г полученного коллоидного раствора с варьируемой концентрацией и массой компонентов. Пока коллоидный раствор охлаждался, установка герметично закрывалась крышкой и производилась трехкратная продувка рабочего объема установки путем прокачки углекислого газа до давления 0,3 МПа с последующим сбросом через кран в крышке для удаления воздуха из рабочего объема.

После достижения температуры раствора 4 °C автоклав заполнялся углекислым газом до давления 3 МПа, при этом масса вводимого углекислого газа всегда составляла 18 г. Далее происходило растворение углекислого газа и падение давления на несколько атмосфер вниз. Далее в случайный момент времени происходило резкое падение давления, что свидетельствовало о начале роста гидрата.

Зная, насколько у нас уменьшилось давление, используя уравнение состояния, можно найти массу поглощенного газа от времени:

$$\Delta n = \frac{P_0 V}{Z R T_0} - \frac{P_g V}{Z R T_g},\tag{1}$$

где Δn – газ, перешедший в газовый гидрат (моль), P_0 – начальное давление, P_g – давление в ходе эксперимента, R – универсальная газовая постоянная, T_0 – начальная температура, T_g – температура в ходе эксперимента, Z — коэффициент сжимаемости, рассчитанный по уравнению состояния [36].

Масса синтезированного гидрата определяется следующим образом:

$$CO_2 consumed = \frac{\Delta n}{n_{w0}},$$
 (2)

где *n*_{w0}.- это начальное число молей воды (моль).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе было исследовано образование газового гидрата углекислого газа (CO₂) из коллоидного раствора, состоящего из воды с добавленными наночастицами серебра (Ag) и анионного поверхностно-активного вещества SDS. Для этого была проведена серия экспериментов, состоящая из 12 опытов с варьированием концентраций SDS и частиц Ag.

Рассмотрим механизмы, влияющие на скорость роста гидрата CO₂, а также на количество газа, потребляемого при образовании гидрата. В чистой воде рост гидратных пленок происходит на границе раздела вода-газ [37]. Добавление частиц Ад в растворе приводит к росту количества зародышей при кристаллизации, увеличению потребления газа и скорости образования гидратов [25]. Скорость поглощения газа в жидкостях может увеличиваться за счет твердых частиц в трехфазной системе газ-жидкость-твердое тело (механизм челночного эффекта в газожидкостных системах, обнаруженный Карсом и др.) [38, 39]. Данный механизм заключается в переносе частицами адсорбированного газа от границы раздела жидкость-газ к объему жидкости [39]. Из полученных экспериментальных данных видно, что добавление наночастичек Ад в целом положительно влияет на поглощение раствором углекислого газа (рис. 2). Для 120 ч синтеза, наличие наночастиц в исходном растворе с концентрацией 0,0005% и 0,001%, в отличие от чистой воды, привело к росту количества поглощенного газа при гидратообразовании в 2,2 и 3,1 раза соответственно. Можно отметить, что после окончания растворения углекислого газа в растворе происходит равномерное газопоглощение без ярко выраженных скачков. Как и для чистой воды, рост гидрата осуществляется на границе раздела вода-газ с переменным механизмом от пленки до разрастания этой пленки в объемную массу (рис. 2 (справа)). Фотография поверхности гидрата получена спустя 4 суток синтеза. В статических условиях рост гидратной пленки и гидратной массы продолжался в течении всего эксперимента (кривые на рис. 2 не выходят на постоянное значение).



Рис. 2. Влияние концентрации наночастиц Ag на газопоглощение коллоидным раствором без добавления SDS



Рис. 3. Влияние концентрации SDS на газопоглощение коллоидным раствором без добавления частиц Ад



Рис. 4. Влияние концентрации наночастиц Ag на газопоглощение коллоидным раствором для случая с постоянной массовой концентрацией SDS: (a) 0,1%, (b) 0,3%

Наличие в воде SDS уменьшает поверхностное натяжение, что приводит к уменьшению капиллярных сил. Происходит движение жидкости вверх по металлической стенке автоклава [40]. В результате длина мениска для воды с SDS на боковой стенке автоклава становится выше, чем для чистой воды, что приводит к большей общей площади границы раздела фаз (газ-жидкость) [40]. Кроме того, наличие SDS изменяет морфологию растущего гидрата, что является доминирующим фактором усиливающим образование гидрата [41-44]. В отличие от чистой воды, присутствие SDS в растворе приводит к образованию капиллярно-пористой структуры гидратной корки, которая обеспечивает эффективный контакт воды с газом [41, 42]. Пористая структура обеспечивает рост толщины гидратной корки за счет капиллярных сил. Также за счет увеличения смачиваемости наблюдается рост гидратных пленок и рост рыхлой массы гидрата на стенках реактора [37]. Жидкость движется из объема реактора к стенке и далее вверх по стенке, что обеспечивает обновление поверхности раздела жидкость-газ [44]. В результате в отличие от чистой воды применение воды с SDS приводит к значительному увеличению степени превращения воды в гидрат (рис. 3). В отличие от чистой воды для воды с SDS наблюдаются ярко выраженные скачки газопоглощения, что говорит о том, что эти скачки вызваны исключительно добавлением SDS в раствор. При этом увеличение концентрации SDS от 0,1% до 0,3% не дает уверенного увеличения газопоглощения. Однако процесс интенсивного газопоглощения при гидратообразовании для более высокой концентрации SDS занимает времени в 10 раз меньше (I и II режим). Далее наблюдается медленное поглощение газа для двух концентраций SDS (III режим), что свидетельствует о медленной скорости роста СО2 гидрата. На рис. 3 (справа) получена фотография поверхности гидрата спустя 120 ч синтеза.

Рассмотрим совместное влияние SDS и наночастиц Ag (рис. 4). При высоких концентрациях SDS (0,3%) и наночастиц Ag (0,001%) реализуется наибольшее газопоглощение при образовании гидрата. Отношение молей поглощенного газа к молям воды близко к 0,1, а интенсивность газопоглощения занимает меньше промежуток времени, чем для применения наночастиц Ag с концентрацией 0,001% без SDS (рис. 4). Причем из-за наличия SDS в растворе имеется резкий скачок газопоглощения при гидратообразовании (как и в случае без применения частиц серебра (рис. 4)), что вероятнее всего говорит о росте пористой структуры гидратной массы за счет капиллярных сил.

выводы

Было показано, что незначительные концентрации наночастиц Ад положительно влияют на газопоглощение в ходе образования газового гидрата углекислого газа. В отличие от воды добавление концентрации частиц 0,0005% и 0,001% привело к увеличению количества поглощенного газа в 2,2 и 3,1 раза. SDS также положительно влияет на газопоглощение, при этом SDS меняет его характер, в этом случае по истечении некоторого времени происходит интенсивный скачек газопоглощения. Определено три характерных временных режима газопоглощения при применении SDS. При этом совместное влияние SDS и нанопорошка Ag с большими концентрациями привело к большему газопоглощению, т.е. существенному ускорению роста гидрата.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00428, https://rscf.ru/project/22-19-00428/. Программное обеспечение для постобработки и дальнейшего анализа данных предоставлено Институтом теплофизики в рамках государственного задания ИТ СО РАН.

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 REFERENCES

- 1. *Sloan E.D., Koh C.A.* Clathrate hydrates of natural gases, thrid edition. Boca Raton: CRC Press. 2007. 752 p.
- Manakov A.Yu., Penkov N.V., Rodionova T.V., Nesterov A.N., Fesenko E.E. Kinetics of formation and dissociation of gas hydrates. Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 845. DOI: 10.1070/RCR4720.
- Misyura S., Strizhak P., Meleshkin A., Morozov V., Gaidukova O., Shlegel N., Shkola M. A review of gas capture and liquid separation technologies by CO₂ gas hydrate. Energies 2023. V. 16. P. 3318. DOI: 10.3390/en16083318.
- Skiba S., Sagidullin A., Shapovalova A., Strelets L., Manakov A. Texture, composition and properties of plugs formed by carbon dioxide hydrate and wax. Pet. Explor. Dev. 2021. V. 48. P. 1462-1470. DOI: 10.1016/S1876-3804(21)60302-6.
- Semenov A.P., Mendgaziev R.I., Istomin V.A., Sergeeva D.V., Vinokurov V.A., Gong Y., Li T., Stoporev A.S. Searching for synergy between alcohol and salt to produce more potent and environmentally benign gas hydrate inhibitors. Chem. Eng. Sci. 2024. V. 283. P. 119361. DOI: 10.1016/J.CES.2023.119361.
- Makogon Y.F. Natural gas hydrates A promising source of energy. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2010. V. 2. P. 49-59. DOI:10.1016/j.jngse.2009.12.004.
- Misyura S.Y., Manakov A.Y., Nyashina G.S., Gaidukova O.S., Morozov V.S., Skiba S.S. Gas hydrate combustion in five method of combustion organization. Entropy 2020. V. 22. P. 710. DOI: 10.3390/E22070710.
- Gaydukova O.S., Misyura S.Y., Strizhak P.A. Investigating regularities of gas hydrate ignition on a heated surface: Experiments and modelling. Combust. Flame. 2021. V. 228. P. 78-88. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.01.028.
- Antonov D.V., Donskoy I.G., Gaidukova O.S., Misyura S.Ya., Morozov V.S., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Dissociation and combustion of mixed methane-ethane hydrate. Fuel 2022. V. 325. P. 124771. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124771.
- Manakov A.Yu., Stoporev A.S. Physical chemistry and technological applications of gas hydrates: topical aspects. Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 566. DOI: 10.1070/RCR4986.
- Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. Терtereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.Kh., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantiev N.E.,

Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials, structure, properties, application prospects. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.

- Yin Z., Zheng, J., Kim, H., Seo, Y., Linga, P. Hydrates for cold energy storage and transport: A review. Adv. Appl. Energy 2021. V. 2. P. 100022. 2021 DOI: 10.1016/j.adapen.2021. 100022.
- Javanmardi J., Nasrifar K., Najibi S.H., Moshfeghian M. Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation. Appl. Therm. Eng. 2005. V. 25. P. 1708-1723. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2004.10.009.
- Pandey G., Poothia T., Kumar A. Hydrate based carbon capture and sequestration (HBCCS): An innovative approach towards decarbonization. Appl. Energy. 2022. V. 326. P. 119900. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.119900.
- Shagapov V.S., Khasanov M.K., Musakaev N.G., Duong N.H. Theoretical research of the gas hydrate deposits development using the injection of carbon dioxide. Int. J. Heat Mass Transf. 2017. V. 107. P. 347-357. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.034.
- Eslamimanesh A., Mohammadi A.H., Richon D., Naidoo P., Ramjugernath D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies. J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 46. P. 62-71. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.006.
- Misyura S.Y., Meleshkin A.V., Sagidullin A.K., Morozov V.S. The effect of various crystalline forms of HFC 134a hydrate on the growth rate and desalination efficiency. Desalination 2024. V. 586. P. 117903. DOI: 10.1016/J.DESAL.2024. 117903.
- Misyura S.Y., Donskoy I.G., Manakov A.Y., Morozov V.S., Strizhak P.A., Skiba S.S., Sagidullin A.K. Studying the influence of key parameters on the methane hydrate dissociation in order to improve the storage efficiency. J. Energy Storage 2021. V. 44. P. 103288. DOI: 10.1016/j.est.2021.103288.
- Misyura S.Y., Donskoy I.G. Dissociation of gas hydrate for a single particle and for a thick layer of particles: The effect of self-preservation on the dissociation kinetics of the gas hydrate layer. Fuel 2022. V. 314. P. 122759. DOI: 10.1016/ j.fuel.2021.122759.
- Sun D., Shimono Y., Takeya S., Ohmura R. Preservation of carbon dioxide clathrate hydrate at temperatures below the water freezing point under atmospheric pressure. Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 13854-13858. DOI: 10.1021/ie2017724.
- Stern L.A., Circone S., Kirby S.H., Durham W.B. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm. J. Phys. Chem. B 2001. V. 105. P. 1756-1762. DOI: 10.1021/jp003061s.
- Circone S., Stern L.A., Kirby S.H., Durham W.B., Chakoumakos B.C., Rawn C.J., Rondinone A.J., Ishii Y. CO₂ hydrate: Synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH₄ hydrate. J. Phys. Chem. B 2003. V. 107. P. 5529-5539. DOI: 10.1021/jp027391j.
- Cheng C., Wang F., Tian Y., Wu X., Zheng J., Zhang J., Li L., Yang P., Zhao J. Review and prospects of hydrate cold storage technology. Renew. Sust. Energy Rev. 2020. V. 117. P. 109492. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109492.
- Meleshkin A.V., Glezer V.V., Bartashevich M.V., Kozlov A.N. Investigating the effect of decompression rate on the synthesis of carbon dioxide gas hydrate by the method of explosive boiling of a liquefied hydrate gas. J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1359. P. 012043. DOI: 10.1088/1742-6596/1359/1/012043.

- Meleshkin A.V., Elistratov D.S. Experimental investigation of the process of hydrate-formation by the method of explosive boiling of liquefied freon 134a in the water volume during decompression. MATEC Web Conf. 2018. V. 194. P. 01015. DOI: 10.1051/matecconf/201819401015.
- Meleshkin A.V., Glezer V.V. Influence of initial water temperature on the synthesis of gas hydrate by the method of explosive boiling liquefied hydrogen-forming gas freon 134a in the volume of water. J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1382. P. 012132. DOI: 10.1088/1742-6596/1382/1/012132.
- 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. Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Malko M.V., Vasilevich S.V., Zarubin Z.V. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials problems of parameter identification and interpretation of results: a brief review. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 7. P. 6-16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
- Кольцов Н.И. Влияние дополнительных медленных стадий на кинетические закономерности химических реакций. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 32-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618. *Koltsov N.I.* The influence of additional slow stages on the kinetic laws of chemical reactions. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 8. P. 32-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.
- Wang X., Zhang F., Lipiński W. Carbon dioxide hydrates for cold thermal energy storage: A review. Solar Energy 2020. V. 211. P 11-30. DOI: 10.1016/j.solener.2020.09.035.
- Zhang P., Ye N., Zhu H., Xiao X. Hydrate equilibrium conditions of tetra-n-butylphosphonium bromide + carbon dioxide and the crystal morphologies. J. Chem. Eng. Data 2013. V. 58. P. 1781-1786. DOI: 10.1021/je400179t.
- Sinehbaghizadeh S., Saptoro A., Mohammadi A.H. CO₂ hydrate properties and applications: A state of the art. Prog. Energy Combust. Sci. 2022. V. 93. P. 101026. DOI: 10.1016/j.pecs.2022.101026.
- Nashed O., Partoon B., Lal B., Sabil K.M., Shariff A.M. Review the impact of nanoparticles on the thermodynamics and kinetics of gas hydrate formation. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2018. V. 55. P. 452-465. DOI: 10.1016/j.jngse.2018.05.022.
- Firoozabadi S.R., Bonyadi M. A comparative study on the effects of Fe₃O₄ nanofluid, SDS and CTAB aqueous solutions on the

CO₂ hydrate formation. J. Mol. Liq. 2020. V. 300. P. 112251. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112251.

- Pourrajab R., Noghrehabadi A., Behbahani M., Hajidavalloo E. An efficient enhancement in thermal conductivity of water-based hybrid nanofluid containing MWCNTs⁻ COOH and Ag nanoparticles: experimental study. J. Therm. Anal. Calorim. 2021. V. 143. P. 3331-3343. DOI: 10.1007/s10973-020-09300-y.
- Mohammadi A., Manteghian M., Haghtalab A., Mohammadi A.H., Rahmati-Abkenar M. Kinetic study of carbon dioxide hydrate formation in presence of silver nanoparticles and SDS. Chem. Eng. J. 2014. V. 237. P. 387–395. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.026.
- Peng D.Y., Robinson D.B. A new two constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundamen. 1976. V. 15. P. 59-64. DOI: 10.1021/i160057a011.
- Strukov D.A., Adamova T.P., Manakov A.Y. Nucleation and Growth of Methane and Carbon Dioxide Hydrates on Wetting Liquid Films. Cryst. Growth Des. 2023. V. 23. P. 354-361. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01048.
- Kars R.L., Best R.J., Drinkenburg A.A.H. The sorption of propane in slurries of active carbon in water. Chem. Eng. J. 1979.
 V. 17. P. 201-210, DOI: 10.1016/0300-9467(79)85014-5.
- Zhang Z., Cai J., Chen F., Li H., Zhang W., Qi W. Progress in enhancement of CO₂ absorption by nanofluids: A mini review of mechanisms and current status. Renew. Energy 2018. V. 118. P. 527-535. DOI: 10.1016/j.renene.2017.11.031.
- Misyura S., Semenov A., Peschenyuk Y., Vozhakov I., Morozov V. Nonisothermal evaporation of sessile drops of aqueous solutions with surfactant. Energies 2023. V. 16. P. 843. DOI: 10.3390/en16020843.
- Watanabe K., Imai S., Mori Y.H. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using HFC-32 and sodium dodecyl sulfate. Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 4846-4857. DOI: 10.1016/j.ces.2005.03.043.
- Kumar A., Bhattacharjee G., Kulkarni B.D., Kumar R. Role of surfactants in promoting gas hydrate formation. Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 12217-12232. DOI: 10.1021/acs.iecr. 5b03476.
- 43. *Misyura S., Morozov V., Strizhak P., Shlegel N., Donskoy I.* Effect of Surfactants on the Synthesis and Dissociation of Gas Hydrates. Fire 2024. V. 7. P. 240. DOI: 10.3390/fire7070240.
- Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Manakov A.Y., Adamova T.P. Synergistic effect of combination of surfactant and oxide powder on enhancement of gas hydrates nucleation. J. Energy Chem. 2017. V. 26. P 808-814. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.04.001.

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024 Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024