

НУКЛЕАЦИЯ ГАЗОВОГО ГИДРАТА ЧЕРЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ**В.Г. Смирнов¹, А.Ю. Манаков^{1,2}**

¹Лаборатория клатратных соединений, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

²Кафедра Нефтегазовой Инженерии, Казанский Федеральный Университет, ул. Кремлевская 18, Казань, Российская Федерация, 420008

E-mail: smirnovvg@mail.ru, manakov@niic.nsc.ru

Газовый гидрат является сложным двухкомпонентным кристаллом, имеющим несколько уровней организации. В настоящее время активно изучается механизм нуклеации газовых гидратов. Нуклеация это вероятностный процесс появления в метастабильной фазе первого способного к самостоятельному росту зародыша кристалла. По мнению многих исследователей нуклеация газового гидрата протекает как многостадийный процесс упорядочивания молекул воды и газа. В настоящей работе представлено кинетическое описание потенциальных схем нуклеации, через одно, два или три промежуточных состояния. Для рассматриваемых схем нуклеации получены математические уравнения, определяющие распределение во времени количества событий нуклеации в большом ансамбле ячеек. Уравнения, описывающие разные схемы нуклеации газового гидрата, сопоставлены между собой, а также с уравнением, следующим из классической теории нуклеации. Во всех рассмотренных схемах полученные уравнения содержат сумму затухающих во времени экспонент. Количество таких слагаемых, численные значения предэкспоненциальных множителей и аргументов у экспонент содержат в себе информацию о количестве внутренних переходов и их скорости в процессе нуклеации. Высказано предложение аппроксимировать результаты экспериментов по нуклеации газового гидрата уравнениями, содержащими несколько экспоненциально затухающих слагаемых.

Ключевые слова: газовый гидрат, нуклеация, промежуточные состояния, уравнение нуклеации

NUCLEATION OF GAS HYDRATE THROUGH INTERMEDIATE STATES**V.G. Smirnov¹, A.Y. Manakov^{1,2}**

¹Laboratory of Clathrate Compounds, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Akad. Lavrentieva ave., 3, Novosibirsk, Russian Federation, 630090

²Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kremlevskaya str. 18, Kazan, Russian Federation, 420008

E-mail: smirnovvg@mail.ru, manakov@niic.nsc.ru

Gas hydrate is a complex two-component crystal with several levels of organization. Currently, the mechanism of gas hydrate nucleation is actively studied. Nucleation is a probabilistic process of the appearance in the metastable phase of the first crystal nucleus capable of independent growth. According to many researchers, gas hydrate nucleation occurs as a multi-stage process of ordering water and gas molecules. This paper presents a kinetic description of potential nucleation schemes through one, two or three intermediate states. For the nucleation schemes under consideration, mathematical equations are obtained that determine the distribution over time of the number of nucleation events in a large ensemble of cells. The equations describing different gas hydrate nucleation schemes are compared with each other, as well as with the equation following from the classical nucleation theory. In all the schemes under consideration, the obtained equations contain a sum of exponentials decaying over time. The number of such terms, the numerical values of the pre-exponential factors and the arguments of the exponents contain information

about the number of internal transitions and their speed in the nucleation process. A proposal was made to approximate the results of experiments on gas hydrate nucleation by equations containing several exponentially decaying terms.

Keywords: gas hydrate, nucleation, intermediate states, nucleation equation

Для цитирования:

Смирнов В.Г., Манаков А.Ю. Нуклеация газового гидрата через промежуточные состояния. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 4. С. 67–73. DOI: 10.6060/rcj.2024684.8.

For citation:

Smirnov V.G., Manakov A.Y. Nucleation of gas hydrate through intermediate states. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 67–73. DOI: 10.6060/rcj.2024684.8.

ВВЕДЕНИЕ

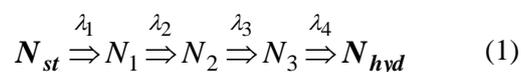
Кристалл газового гидрата содержит полости нескольких типов, объединяющиеся по общим граням в трехмерный каркас [1,2]. Полости стабильны при нахождении внутри них гостевых молекул. Усилия многих исследователей направлены на изучение механизма кристаллизации газовых гидратов [3,4]. Нуклеация, или появление первого способного к самостоятельному росту зародыша кристалла, является стохастическим, вероятностным процессом. Для изучения нуклеации выполняют эксперименты с большим ансамблем идентичных ячеек (будут рассматриваться ниже) или многократные повторные эксперименты [5-9]. Нуклеация простых кристаллов, например льда, описывается классической теорией, где образование зародыша кристалла происходит за один шаг [2, 10], а изменение во времени (t) доли ячеек, в которых уже произошла нуклеация ($n(t)$), описывается уравнением вида: $n(t) = 1 - \exp(-\lambda t)$. Здесь λ – константа, называемая скоростью нуклеации. Однако для многих веществ нуклеация происходит за два или большее количество этапов [3, 10, 11, 12]. Вероятно, что и нуклеация газовых гидратов не описывается классической теорией [4, 6, 8, 9]. Так, в экспериментах по нуклеации газовых гидратов на начальном этапе иногда наблюдается гораздо меньше событий нуклеации, чем прогнозирует классическая теория, на кривых нуклеации присутствуют необъяснимые, с позиций классической теории, перегибы [7-9]. Чтобы достичь соответствия экспериментальным результатам, в классическую теорию иногда вводят время задержки начала нуклеации [13]. Методы молекулярной динамики и термодинамики демонстрируют, что нуклеация газового гидрата происходит как поэтапное упорядочивание молекул воды и газа с преодолением нескольких энергетических барьеров [1, 2, 14, 15]. В несколько стадий, например, протекают процессы

гидратации цемента, формирования гелей, диссоциации белка в водном растворе [16, 17, 18]. Показано существование устойчивых промежуточных состояний, проходимых последовательно до появления кристалла газового гидрата [2, 4, 13, 19]. Например, в работе [19] определяют этапы нуклеации газового гидрата как переходы между состояниями: исходный раствор \leftrightarrow пересыщенный молекулами газа кластер (Blob) \rightarrow аморфный клатрат \rightarrow кристаллический клатрат. Механизм нуклеации газового гидрата через промежуточные состояния обсуждается также при анализе экспериментальных кривых нуклеации [2, 6, 8, 9]. В работе [9] кинетика нуклеации газового гидрата для схемы с одним промежуточным состоянием описана теоретически. Показано, что форма кривых нуклеации в этом случае зависит от скоростей переходов между промежуточными состояниями, а также от начального распределения ячеек по состояниям.

Нам представляется достаточно перспективным подход, позволяющий из экспериментальных данных определить возможную схему нуклеации. В настоящей работе для нескольких потенциальных схем нуклеации получены теоретические уравнения, описывающие изменение во времени доли ячеек, в которых произошла нуклеация. При выводе уравнений принято, что промежуточные состояния являются устойчивыми, а вероятность перехода между состояниями равна времени экспозиции умноженному на константу, называемой скоростью перехода.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве первой схемы для теоретического исследования рассмотрим схему процесса нуклеации, в которой система последовательно проходит три промежуточных состояния. Подобную схему можно записать в символьном виде:



В (1) обозначено N_{st}, N_{hyd} – начальное (стартовое) и конечное (образовался гидрат) состояния, N_1, N_2, N_3 – промежуточные состояния, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ – скорости соответствующих внутренних переходов. Дифференциальные уравнения, описывающие кинетику схемы (1), записываются в следующем виде:

$$dN_{st} = -\lambda_1 N_{st} dt \quad (2)$$

$$dN_1 = (\lambda_1 N_{st} - \lambda_2 N_1) dt \quad (3)$$

$$dN_2 = (\lambda_2 N_1 - \lambda_3 N_2) dt \quad (4)$$

$$dN_3 = (\lambda_3 N_2 - \lambda_4 N_3) dt \quad (5)$$

$$dN_{hyd} = \lambda_4 N_3 dt \quad (6)$$

Мы будем рассматривать случай, когда в нулевой момент времени все ячейки находятся в исходном состоянии: $N_{st}(t)_{t=0} = N_0$. Решение системы дифференциальных уравнений (2)-(6) находится последовательным интегрированием (2), затем (3) и т.д. Наблюдаемой величиной является доля ячеек, в которых образовался газовый гидрат. Обозначим эту долю для схемы с тремя промежуточными состояниями в виде: $n_{3_hyd}(t) = N_{hyd}(t)/N_0$. Запишем решение:

$$n_{3_hyd}(t) = 1 - Y_{31} \exp(-\lambda_1 t) - Y_{32} \exp(-\lambda_2 t) - Y_{33} \exp(-\lambda_3 t) - Y_{34} \exp(-\lambda_4 t) \quad (7)$$

$$Y_{31} = \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)};$$

$$Y_{32} = \frac{\lambda_1 \lambda_3 \lambda_4}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)};$$

$$Y_{33} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_4}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)};$$

$$Y_{34} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)}. \quad (8)$$

Решение (7) для схемы с тремя промежуточными состояниями содержит четыре экспоненциально затухающих слагаемых. Аргументы у экспонент соответствуют скоростям внутренних переходов, а предэкспоненциальные множители (8) выражаются через их комбинацию. Все скорости переходов входят в (7) и (8) симметрично, независимо от этапа, которому соответствуют данные скорости.

Для случая, когда промежуточных состояний не три, как в схеме (1), а два или одно, можно также решить системы дифференциальных уравнений, аналогичные (2)-(6). Но мы получим решение

из готовых формул (7) и (8). Устремив скорость одного или двух этапов в схеме (1) к бесконечности, например $\lambda_1 \rightarrow \infty$ или $\lambda_1, \lambda_2 \rightarrow \infty$, получим решение для схем с двумя или одним промежуточным состоянием, соответственно. Этап или этапы, которые мы исключим, могут быть выбраны произвольно, т.к. последовательность этапов не влияет на выражения (7) и (8). Запишем в символьном виде схемы из двух (9) и одного (10) промежуточного состояния:

$$N_{st} \xrightarrow{\lambda_2} N_2 \xrightarrow{\lambda_3} N_3 \xrightarrow{\lambda_4} N_{hyd} \quad (9)$$

$$N_{st} \xrightarrow{\lambda_3} N_3 \xrightarrow{\lambda_4} N_{hyd} \quad (10)$$

Ниже записаны решения для схем нуклеации через два (11), (12) и одно (13), (14) промежуточные состояния. В обозначениях первый нижний индекс соответствует количеству промежуточных состояний.

$$n_{2_hyd}(t) = 1 - Y_{22} \exp(-\lambda_2 t) - Y_{23} \exp(-\lambda_3 t) - Y_{24} \exp(-\lambda_4 t) \quad (11)$$

$$Y_{22} = \frac{\lambda_3 \lambda_4}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)};$$

$$Y_{23} = \frac{\lambda_2 \lambda_4}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)};$$

$$Y_{24} = \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)}. \quad (12)$$

$$n_{1_hyd}(t) = 1 - Y_{13} \exp(-\lambda_3 t) - Y_{14} \exp(-\lambda_4 t) \quad (13)$$

$$Y_{13} = \frac{\lambda_4}{\lambda_4 - \lambda_3}; \quad Y_{14} = \frac{\lambda_3}{\lambda_3 - \lambda_4}. \quad (14)$$

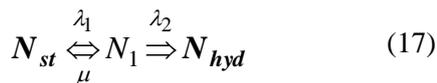
В классической теории нуклеации промежуточные состояния отсутствуют:

$$N_{st} \xrightarrow{\lambda_4} N_{hyd} \quad (15)$$

$$n_{0_hyd}(t) = 1 - \exp(-\lambda_4 t) \quad (16)$$

Очевидно, что (16) можно получить из (13) при $\lambda_3 \rightarrow \infty$.

Возможно ситуация, когда промежуточное состояние является неустойчивым и способно как превращаться в газовый гидрат, так и вновь возвращаться в стартовое состояние. Запишем схему с одним промежуточным состоянием и взаимобратными переходами в виде:



В (17) символы λ_1, λ_2 соответствуют скоростям прямых переходов, а символом μ обозначена скорость обратного перехода. Схема (17) аналогична задаче, рассмотренной нами ранее [9]. Ее решение можно записать в виде:

$$n_{a_hyd}(t) = 1 - Z_{a1} \exp(-\Lambda_1 t) - Z_{a2} \exp(-\Lambda_2 t) \quad (18)$$

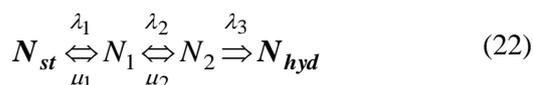
$$\Lambda_1 = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2 + \mu) - \frac{1}{2}\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 + \mu)^2 - 4\lambda_1\lambda_2} \quad (19)$$

$$\Lambda_2 = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2 + \mu) + \frac{1}{2}\sqrt{(\lambda_1 + \lambda_2 + \mu)^2 - 4\lambda_1\lambda_2} \quad (20)$$

$$Z_{a1} = \frac{\Lambda_2}{\Lambda_2 - \Lambda_1}; \quad Z_{a2} = \frac{-\Lambda_1}{\Lambda_2 - \Lambda_1} \quad (21)$$

Решение (18) схоже с решением (13) для схемы с одним промежуточным состоянием. Отличие состоит в том, что в (18) аргументы у экспонент Λ_1, Λ_2 не равны внутренним скоростям, а выражаются через их комбинацию (19), (20). Однако, с учетом того, что внутренние переходы и скорости переходов не являются наблюдаемыми, решения (13), (18) вместе с константами (14), (21) являются идентичными.

Схему с двумя неустойчивыми промежуточными состояниями, содержащей, аналогично схеме (18), взаимобратные переходы запишем в виде:



Для схемы (22) можно записать систему дифференциальных уравнений, аналогичных (2)-(6), но с дополнительными слагаемыми. Прямая проверка показывает, что решение, определяющее количество нуклеаций в схеме (22) с двумя неустойчивыми состояниями, будет иметь вид:

$$n_{b_hyd}(t) = 1 - Z_{b1} \exp(-\Lambda_1 t) - Z_{b2} \exp(-\Lambda_2 t) - Z_{b3} \exp(-\Lambda_3 t) \quad (23)$$

$$Z_{b1} = \frac{\Lambda_2 \Lambda_3}{(\Lambda_2 - \Lambda_1)(\Lambda_3 - \Lambda_1)};$$

$$Z_{b2} = \frac{\Lambda_1 \Lambda_3}{(\Lambda_1 - \Lambda_2)(\Lambda_3 - \Lambda_2)};$$

$$Z_{b3} = \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{(\Lambda_1 - \Lambda_3)(\Lambda_2 - \Lambda_3)}. \quad (24)$$

Константы $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ выражаются через

скорости внутренних переходов схемы (22) и являются решениями кубического уравнения:

$$(\Lambda - \lambda_3 - \mu_2)(\Lambda - \lambda_2 - \mu_1)(\Lambda - \lambda_1) - (\Lambda - \lambda_3 - \mu_2)\lambda_1\mu_1 - (\Lambda - \lambda_1)\lambda_2\mu_2 = 0.$$

Очевидно, что решение (23), (24) с точностью до обозначений эквивалентно решению (11), (12). Экспериментально можно определить только распределение по количеству нуклеций, т.е. аппроксимировать экспериментальные данные уравнением (11) или (23). Отсюда следует, что схемы нуклеации (9) и (22) нельзя различить экспериментально.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущем разделе представлены решения (7), (11), (13), (16), (18), (23) описывающие возможные схемы (1), (9), (10), (15), (17), (22) нуклеации газового гидрата через промежуточные состояния. Решение (16) соответствует классической теории нуклеации. Для всех рассмотренных схем найденные решения выражаются уравнением, содержащим единицу минус сумма убывающих экспонент. Аппроксимация экспериментальных данных уравнением такого вида потенциально несет больше полезной информации, хотя математически сложнее, чем принятая линеаризация, и требует более точных измерений и большего количества экспериментов в каждой серии. Полезной информацией при такой аппроксимации будет количество получившихся слагаемых, а также численные значения аргументов и множителей у экспонент. Для рассмотренных схем количество экспоненциальных слагаемых в уравнении нуклеации равно количеству переходов между промежуточными состояниями, предшествующих нуклеации газового гидрата. Для простых схем, без обратных переходов, набор значений аргументов у экспонент соответствуют набору значений скоростей внутренних переходов между состояниями. Для более сложных схем, когда возможны прямые и обратные переходы между состояниями, аргументы у экспонент выражаются через комбинацию скоростей внутренних переходов. Предэкспоненциальные множители во всех схемах выражаются через комбинацию внутренних скоростей, в соответствии с формулами (8), (12), (14), (21). Для не очень сложных схем такая связь дает возможность для дополнительной верификации констант.

Во всех приведенных выше теоретических решениях сумма предэкспоненциальных множителей равна единице, например (8),

$Y_{31} + Y_{32} + Y_{33} + Y_{34} = 1$. Такое условие эквивалентно тому, что в начальный момент времени доля ячеек с нуклеацией равна нулю $n_{hyd}(0) = 0$. Предэкспоненциальные множители не обязательно все положительны. Тщательный анализ приводит к «правилу знаков» для таких множителей. В решениях для схемы с тремя, двумя или одним промежуточными состояниями (7), (11), (13), (18), (22) если выстроить слагаемые в порядке возрастания аргумента у экспонент (возрастания скорости убывания во времени) знаки предэкспоненциальных множителей (8), (12), (14), (21), (24) будут чередоваться, начиная с плюса. Предэкспоненциальный множитель у самой медленно убывающей экспоненты во всех схемах положителен. Наличие множителей разного знака у экспонент в одном уравнении эквивалентно замедлению нуклеации в начальный период времени.

На рисунке показаны характерные формы кривых нуклеации, соответствующие схемам нуклеации через три, два или одно промежуточное состояние, а также нуклеации за один шаг без промежуточных состояний. Кривые на рисунке построены на основании уравнений (7), (11), (13), (16), в которых для скоростей переходов между состояниями приняты значения: $\lambda_1 = 0,003c^{-1}$, $\lambda_2 = 0,0025c^{-1}$, $\lambda_3 = 0,002c^{-1}$, $\lambda_4 = 0,001c^{-1}$. Значения констант выбраны так, чтобы самая медленно затухающая экспонента, соответствующая скорости перехода λ_4 , присутствовала во всех схемах. На рисунке видно, что увеличение количества промежуточных состояний приводит к замедлению нуклеации на начальном этапе.

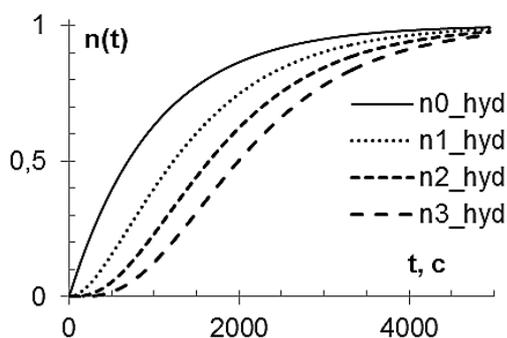


Рис. Сравнение формы кривых для схемы нуклеации без промежуточных состояний – n_{0_hyd} , а также для схем с одним, двумя и тремя промежуточными состояниями n_{1_hyd} , n_{2_hyd} , n_{3_hyd} , соответственно. Порядок кривых сверху вниз совпадает с порядком записей в легенде

В классической теории (15) (16) нуклеация

реализуется за один этап, без промежуточных состояний. В начальный период времени после создания условий для формирования газового гидрата количество событий нуклеации в классической теории увеличивается во времени линейно. Для схем с промежуточными состояниями ситуация иная. Расчеты показывают, что уравнения (7), (11), (13), (18), (23) определяющие изменение доли событий нуклеации во времени для схем с тремя, двумя или одним промежуточными состояниями выходят из нуля как степенные функции (25), причем показатель степени m равен количеству этапов, которые проходит система до нуклеации.

$$n_{hyd}(t)|_{t \rightarrow 0} \approx At^m \quad (25)$$

Конкретный вид степенной зависимости вида (25) можно установить, взяв последовательно несколько производных для каждого из полученных решений и рассчитать значение производных в нулевой момент времени $t \rightarrow 0$. В уравнениях (7), (11), (13), (16), (18), (23) отличная от нуля производная наименьшего порядка равна:

$$n_{3_hyd}^{(4)} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \quad (26)$$

$$n_{2_hyd}^{(3)} = \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \quad (27)$$

$$n_{1_hyd}^{(2)} = \lambda_3 \lambda_4 \quad (28)$$

$$n_{0_hyd}^{(1)} = \lambda_4 \quad (29)$$

$$n_{a_hyd}^{(2)} = \Lambda_1 \Lambda_2 \quad (30)$$

$$n_{b_hyd}^{(3)} = \Lambda_1 \Lambda_2 \Lambda_3 \quad (31)$$

Уравнения (26)-(31) позволяют определить множитель A и показатель степени m степенной кривой (25), которой аппроксимируется в начальный момент времени изменение доли ячеек с произошедшим событием нуклеации. На основе уравнений (26)-(31), аппроксимируя экспериментальные данные в начальный момент времени степенной функцией, можно сделать вывод о количестве этапов, которые проходит система до нуклеации, а также рассчитать значение произведения внутренних скоростей. Аппроксимация степенной функцией дает дополнительную возможность для верификации полученных констант.

ВЫВОДЫ

Для схем нуклеации через несколько последовательных промежуточных состояний получены теоретические уравнения, определяющие изменение во времени доли ячеек, в которых произошла

нуклеация. Во всех рассмотренных схемах теоретические решения содержат от двух до четырех экспоненциально убывающих слагаемых. Как один из методов анализа рекомендуется аппроксимация экспериментальных данных уравнениями, содержащими несколько экспоненциально убывающих слагаемых. В работе представлена функциональная связь между аргументами у экспонент и предэкспоненциальными множителями для нескольких схем нуклеации. В уравнениях, описывающих схемы нуклеации через несколько последовательных состояний, знаки предэкспоненциальных множителей чередуются, если слагаемые выстроить в порядке возрастания значения аргумента у экспонент. Положительный знак соответствует множи-

телю перед самой медленно убывающей экспонентой. В начальный период времени доля ячеек, в которых произошла нуклеация, изменяется по степенному закону. В таком законе показатель степени равен количеству этапов, которые проходит система перед нуклеацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках бюджетного финансирования проекта ИХХ 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

1. Koh C. A., Sloan E. D., Sum A. K., and Wu D. T. Fundamentals and Applications of Gas Hydrates. Annual review of chemical and biomolecular engineering. 2011, 2, 237-57. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-061010-114152.
2. Bi Y., Porras A., Li T. Free energy landscape and molecular pathways of gas hydrate nucleation. Journal of Chemical Physics. 2016, 145, 211909. DOI: 10.1063/1.4961241.
3. Karthika S., Radhakrishnan T. K., Kalaichelvi P. A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories. Crystal Growth Design. 2016. 16. 6663–81. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00794.
4. Cui J., Sun Z., Wang X., Yu B., Leng S., Chen G., Sun C. Fundamental mechanisms and phenomena of clathrate hydrate nucleation. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2019. 27. 2014–25. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.12.016.
5. Wei Yu, Maeda N. Mechanisms of the memory effect of clathrate hydrates. Chemical Engineering Science. 2023. 270. 118538. DOI: 10.1016/j.ces.2023.118538.
6. Shestakov V. A., Sagidullin A. K., Stoporev A. S., Grachev E. V., Manakov A. Yu. Analysis of methane hydrate nucleation in water-in-oil emulsions: Isothermal vs constant cooling ramp method and new method for data treatment. Journal of Molecular Liquids. 2020. 318. 114018. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114018.
7. Lim V. W. S., Barwood M. T. J., Metaxas P. J., Johns M. L., Aman Z. M., May E. F. Nucleation rates of carbon dioxide hydrate. Chemical Engineering Journal. 2022. 443. 136359. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136359.
8. Strukov D. A., Manakov A. Yu. Nucleation of carbon dioxide hydrate in water with variable salt composition. Mendeleev Communication. 2023. 33. 614–15. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.007.
9. Strukov D. A., Smirnov V. G., Manakov A. Y. Nucleation of Methane Hydrate in Surfactant Solutions in Cells Made of Teflon, Stainless Steel, and Glass. Energy&Fuels 2024. 38. 16294-304. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.4c02396.
10. Vekilov P. G. Nucleation. Crystal Growth & Design. 2010, 10. 12. 5007–19. DOI: 10.1021/cg1011633.
11. Devos C., Van Gerven T., Kuhn S. A Review of Experimental Methods for Nucleation Rate Determination in Large-Volume Batch and Microfluidic Crystallization. Crystal Growth Design. 2021. 21. 2541–65. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c01606.

REFERENCES

1. Koh C. A., Sloan E. D., Sum A. K., and Wu D. T. Fundamentals and Applications of Gas Hydrates. Annual review of chemical and biomolecular engineering. 2011. 2. 237-57. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-061010-114152.
2. Bi Y., Porras A., Li T. Free energy landscape and molecular pathways of gas hydrate nucleation. Journal of Chemical Physics. 2016. 145. 211909. DOI: 10.1063/1.4961241.
3. Karthika S., Radhakrishnan T. K., Kalaichelvi P. A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories. Crystal Growth Design. 2016. 16. 6663–81. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00794.
4. Cui J., Sun Z., Wang X., Yu B., Leng S., Chen G., Sun C. Fundamental mechanisms and phenomena of clathrate hydrate nucleation. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2019. 27. 2014–25. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.12.016.
5. Wei Yu, Maeda N. Mechanisms of the memory effect of clathrate hydrates. Chemical Engineering Science. 2023. 270. 118538. DOI: 10.1016/j.ces.2023.118538.
6. Shestakov V. A., Sagidullin A. K., Stoporev A. S., Grachev E. V., Manakov A. Yu. Analysis of methane hydrate nucleation in water-in-oil emulsions: Isothermal vs constant cooling ramp method and new method for data treatment. Journal of Molecular Liquids. 2020. 318. 114018. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114018.
7. Lim V. W. S., Barwood M. T. J., Metaxas P. J., Johns M. L., Aman Z. M., May E. F. Nucleation rates of carbon dioxide hydrate. Chemical Engineering Journal. 2022. 443. 136359. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136359.
8. Strukov D. A., Manakov A. Yu. Nucleation of carbon dioxide hydrate in water with variable salt composition. Mendeleev Communication. 2023. 33. 614–15. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.007.
9. Strukov D. A., Smirnov V. G., Manakov A. Y. Nucleation of Methane Hydrate in Surfactant Solutions in Cells Made of Teflon, Stainless Steel, and Glass. Energy&Fuels 2024. 38. 16294-304. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.4c02396.
10. Vekilov P. G. Nucleation. Crystal Growth & Design. 2010. 10. 12. 5007–19. DOI: 10.1021/cg1011633.
11. Devos C., Van Gerven T., Kuhn S. A Review of Experimental Methods for Nucleation Rate Determination in Large-Volume Batch and Microfluidic Crystallization. Crystal Growth Design. 2021. 21. 2541–65. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c01606.

12. *Шарафеев Ш.М., Шеховцов В.В., Звягина Е.Е.* Влияние компонентного состава сырьевой смеси на процессы спекания и кристаллизации кордиеритовых стекол, полученных путем плавления в термической плазме. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7032.
13. *Ke W., Svartaas T. M., Chen D.* A review of gas hydrate nucleation theories and growth models. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2019. 61. 169–96. DOI: 10.1016/j.jngse.2018.10.021
14. *Kashchiev D.* Classical nucleation theory approach to two-step nucleation of crystals. Journal of Crystal Growth. 2020. 530. 125300. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125300.
15. *Walsh M. R., Koh C. A., Sloan E.D., Sum A. K., Wu D. T.* Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth. Science. 2009. 326. 1095-98. DOI: 10.1126/science.1174010.
16. *Усачева Т.Р., Крайнова А.А., Виноградова Л.А., Оганян В.В., Кокурина Г.Н., Мышенков М.С., Ануфриков Ю.А., Шашерина А.Ю., Адамцевич А.О.* Исследование влияния модификаторов на гидратацию цемента методом изотермической калориметрии. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 88–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6979.
17. *Кожевников И.С., Богословский А.В.* Реологические свойства низкотемпературных гелеобразующих составов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 22–28. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.1t.
18. *Крутова О.Н., Базанов М.И., Черников В.В., Крутов П.Д., Романов Р.А.* Термодинамика ступенчатой диссоциации глицил-D-фенилаланина в водном растворе. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6882.
19. *Jacobson L. C., Hujo W., and Molinero V.* Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates. Journal of the American Chemical Society. 2010, 132. 33. 11806–11. DOI: 10.1021/ja1051445.
12. *Sharafeev S.M., Shekhovtsov V.V., Zvyagina E.E.* Batch composition influence on sintering and crystallization processes of cordierite glasses obtained by thermal plasma melting. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 7. P. 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7032.
13. *Ke W., Svartaas T. M., Chen D.* A review of gas hydrate nucleation theories and growth models. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2019. 61. 169–96. DOI: 10.1016/j.jngse.2018.10.021.
14. *Kashchiev D.* Classical nucleation theory approach to two-step nucleation of crystals. Journal of Crystal Growth. 2020. 530. 125300. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125300.
15. *Walsh M. R., Koh C. A., Sloan E.D., Sum A. K., Wu D. T.* Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth. Science. 2009. 326. 1095-98. DOI: 10.1126/science.1174010.
16. *Usacheva T.R., Krainova A.A., Vinogradova L.A., Oganyan V.V., Kokurina G.N., Myshenkov M.S., Anufrikov Yu.A., Shasherina A.Yu., Adamtsevich A.O.* Study of the influence of modifiers on the hydration of cement by the method of isothermal calorimetry. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 6. P. 88–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6979.
17. *Kozhevnikov I.S., Bogoslovskii A.V.* Rheological properties of low-temperature gel-forming compositions. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 8. P. 22–28. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.1t.
18. *Krutova O.N., Bazanov M.I., Chernikov V.V., Krutov P.D., Romanov R.A.* Thermodynamics of stepwise dissociation of glycylic-D-phenylalanine in aqueous solution. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 2. P. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6882.
19. *Jacobson L. C., Hujo W., and Molinero V.* Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates. Journal of the American Chemical Society. 2010. 132. 33. 11806–11. DOI: 10.1021/ja1051445.

Поступила в редакцию (Received) 16.09.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 28.10.2024