

ТЕППОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

Анатолий Александрович КИСЛИЦЫН¹

Андрей Олегович ДРАЧУК²

Лев Степанович ПОДЕНКО³

Надежда Сергеевна МОЛОКИТИНА⁴

УДК 622.691.4.052:548.562

УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ГИДРАТОВ МЕТАНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ НИЖЕ 0°C, ПОЛУЧЕННЫХ В «СУХОЙ ВОДЕ»*

¹ доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры экспериментальной физики
и нанотехнологий, Физико-технический институт,
Тюменский государственный университет
akislicyn@utmn.ru

² аспирант кафедры экспериментальной физики
и нанотехнологий, Физико-технический институт,
Тюменский государственный университет
andrey0410@mail.ru

³ кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник,
Институт криосферы Земли СО РАН (г. Тюмень)
lprodenko@yandex.ru

⁴ кандидат технических наук, научный сотрудник,
Институт криосферы Земли СО РАН (г. Тюмень)
molokitina.nadya@yandex.ru

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-6987.2016.1).

Цитирование: Кислицын А. А. Устойчивость метастабильных гидратов метана при температуре ниже 0°C, полученных в «сухой воде» / А. А. Кислицын, А. О. Драчук, Л. С. Поденко, Н. С. Молокитина // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2017. Том 3. № 1. С. 10-21.
DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-1-10-21

Аннотация

Изучена устойчивость метастабильных газовых гидратов метана при температуре ниже 0°C , полученных в «сухой воде» и содержащих остаточную (непрореагировавшую) воду в переохлажденном состоянии, а также устойчивость переохлажденной остаточной воды. Газовые гидраты, не содержащие лед, при температуре ниже 0°C могут существовать как метастабильная фаза в диапазоне давлений, ограниченном сверху давлением равновесия лед – гидрат – газ, а снизу — давлением метастабильного равновесия переохлажденная вода – гидрат – газ. Исследования проводились в реакторе высокого давления; о фазовых превращениях, происходящих в реакторе при переходе в область неравновесных состояний, судили по данным мониторинга давления и температуры, а также дифференциального термического анализа (ДТА). Установлено, что вероятность диссоциации газовых гидратов метана, полученных в «сухой воде», в области их неравновесных состояний при температуре ниже 0°C значительно выше вероятности нуклеации льда в переохлажденной остаточной воде, содержащейся в этих образцах. В частности, при температуре -5°C и давлении ниже равновесного значения на 15%, индукционный период диссоциации гидрата метана более чем в десять раз меньше, чем среднее время существования переохлажденного состояния остаточной воды. Установлено также, что увеличение содержания наночастиц гидрофобизированного диоксида кремния в «сухой воде», использованного для ее получения, приводит к снижению устойчивости полученных в ней метастабильных газовых гидратов метана, содержащих остаточную воду в переохлажденном состоянии. Показано, что при температуре ниже 0°C увеличение содержания диоксида кремния в «сухой воде» с 5 до 10 мас. % приводит к резкому уменьшению индукционного периода диссоциации метастабильных гидратов метана, полученных из этой «сухой воды». В частности, при температуре -5°C и давлении 2000 кПа зафиксировано уменьшение индукционного периода почти в 20 раз.

Ключевые слова

«Сухая вода», газовые гидраты, метастабильное состояние, переохлажденная вода, фазовые переходы.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-1-10-21

Введение

Ранее в работах [4; 11] было показано, что при определенных условиях диссоциация газовых гидратов при температурах ниже 0°C может протекать через промежуточную стадию образования переохлажденной воды. В работе [10] было предположено, что образование переохлажденной воды при диссоциации гидратов может играть важную роль в эффективности их самоконсервации.

Газовые гидраты, не содержащие лед, при температуре ниже 0°C могут существовать как метастабильная фаза в диапазоне давлений, ограниченном сверху давлением равновесия «лед – гидрат – газ», а снизу — давлением метастабильного равновесия «переохлажденная вода – гидрат – газ». При более низком давлении происходит диссоциация гидрата на переохлажденную воду и газ.

Устойчивость метастабильного гидрата может влиять на образование переохлажденной воды, поскольку его распад приводит к образованию льда. Появление льда в образцах гидрата вне области их термодинамической стабильности может быть обусловлено не только распадом метастабильной фазы гидрата на лед и газ, но и нуклеацией льда в остаточной переохлажденной воде, причем этот процесс в образцах газовых гидратов, полученных в «сухой воде», ранее не изучался.

К снижению устойчивости метастабильных фаз и ускорению их перехода в устойчивое состояние приводит наличие каких-либо примесей или неоднородностей в веществе, которые могут служить центрами образования новой фазы [1; 2]. Такими включениями в образцах гидрата, полученного в «сухой воде», являются наночастицы диоксида кремния. В настоящей работе приводятся результаты изучения устойчивости метастабильных газовых гидратов метана при температуре ниже 0°C с различным содержанием диоксида кремния, а также результаты изучения устойчивости переохлажденной остаточной воды, содержащейся в этих образцах.

Экспериментальная часть

Для приготовления «сухой воды» использовались дистиллированная вода и гидрофобизированный пирогенный диоксид кремния HDK[®] H17 (стабилизатор), а в качестве газа-гидратообразователя — метан (99,9 мол. %). «Сухую воду» получали по методике, которая ранее применялась в работах [7; 9; 13]. Для получения гидратов в реактор высокого давления объемом 60 см^3 загружали 7,0 г или 7,4 г «сухой воды» с содержанием диоксида кремния 5 или 10 мас. % соответственно, что обеспечивало одинаковое количество обычной воды в реакторе в каждом случае. Затем реактор продували метаном при атмосферном давлении, после чего давление метана в реакторе повышали до 4,6 МПа. Образование гидратов происходило в изохорных условиях при температуре 0°C . Детали экспериментальной установки и подробности используемой методики исследований приведены в [6]. В полученных образцах гидратов степень превращения воды в гидрат метана (отношение массы воды, перешедшей в гидрат, к ее начальной массе в исходном образце «сухой воды») составляла примерно 75%.

Для получения образцов гидратов, содержащих остаточную воду в переохлажденном состоянии, образцы гидратов метана, полученные в «сухой воде», охлаждали до температуры ниже 0°C . Для перевода гидратов в область неравновесных состояний давление в реакторе было уменьшено ниже равновесного давления сосуществования трех фаз лед – гидрат – газ. О фазовых превращениях, происходящих в реакторе при переходе в область неравновесных состояний, судили по данным мониторинга давления и температуры, а также дифференциального термического анализа (ДТА). Нам удалось получить образцы метастабильных гидратов метана, содержащих остаточную воду в форме переохлажденной жидкости, понижая давление ниже равновесного давления лед – гидрат – газ со скоростью $\approx 40\text{ кПа/мин}$ при температуре -5°C . При более низких температурах или при большей скорости понижения давления наблюдалась кристаллизация переохлажденной воды еще до пересечения кривой равновесия

лед – гидрат – газ, а сразу после пересечения этой кривой в образцах гидратов, содержащих остаточный лед, начиналась диссоциация гидратов на лед и газ.

Потеря устойчивости и распад метастабильных состояний имеет случайный характер. В этой связи мы проводили не менее пяти повторных измерений параметров диссоциации гидратов метана, полученных из «сухой воды» с заданной концентрацией диоксида кремния для заданных термобарических условий.

Результаты и обсуждение

1) Поведение переохлажденной остаточной воды в образцах гидрата метана, полученных в «сухой воде», при температуре ниже 0°C в области равновесных состояний гидрата.

Ранее нами было показано [3], что кристаллизация переохлажденной остаточной воды в образцах гидрата метана, полученных в «сухой воде» с содержанием диоксида кремния 5 мас. %, сопровождается появлением интенсивного экзотермического пика на термограммах ДТА этих гидратов (изменение разницы температур исследуемого образца и эталона (ΔT) при охлаждении образца). Поэтому фазовое состояние остаточной воды в образцах (переохлажденная жидкость или лед), содержащих 5 мас. % диоксида кремния, контролировали по виду кривых ДТА.

В настоящей работе нами была изучена возможность использования термограмм ДТА для анализа процессов перехода переохлажденной остаточной воды в лед в образцах, содержащих 10 мас. % диоксида кремния. С этой целью были получены термограммы охлаждения до температуры –46°C со скоростью 0,5 градуса в минуту пяти таких образцов гидратов (известно, что нуклеация льда в переохлажденной воде происходит выше данной температуры [8]). Однако, на всех полученных термограммах экзотермические пики отсутствовали. Причина этого, по нашему мнению, заключается в следующем. Как указано выше, наночастицы диоксида кремния служат центрами кристаллизации и тем самым ускоряют процесс перехода метастабильной фазы в стабильную. Поэтому в образцах с большой концентрацией этих частиц кристаллизация переохлажденной воды происходит практически непрерывно, а ее скорость определяется скоростью отвода тепла. С точки зрения вида термограмм это приводит к тому, что экзотермические пики кристаллизации «размываются» на большой промежуток времени и, как следствие, отсутствуют на термограммах.

В этой связи изучение самопроизвольной нуклеации льда в остаточной переохлажденной воде проводилось лишь для образцов гидратов, полученных из «сухой воды» с содержанием диоксида кремния 5 мас. %. Для этого образцы гидрата изохорно охлаждали до –5°C, затем снижали давление (выпуская газ из реактора) со скоростью ≈ 40 кПа/мин до величин, равных 2200 кПа, 2500 кПа и 2800 кПа, после чего выдерживали в изохорных условиях до появления экзотермического пика на их термограммах. Пример термограммы кристаллизации остаточной воды приведен на рис. 1. С помощью полученных термограмм было определено среднее время существования переохлажденного состояния остаточной воды τ_w (интервал времени с момента установления температуры –5°C до начала

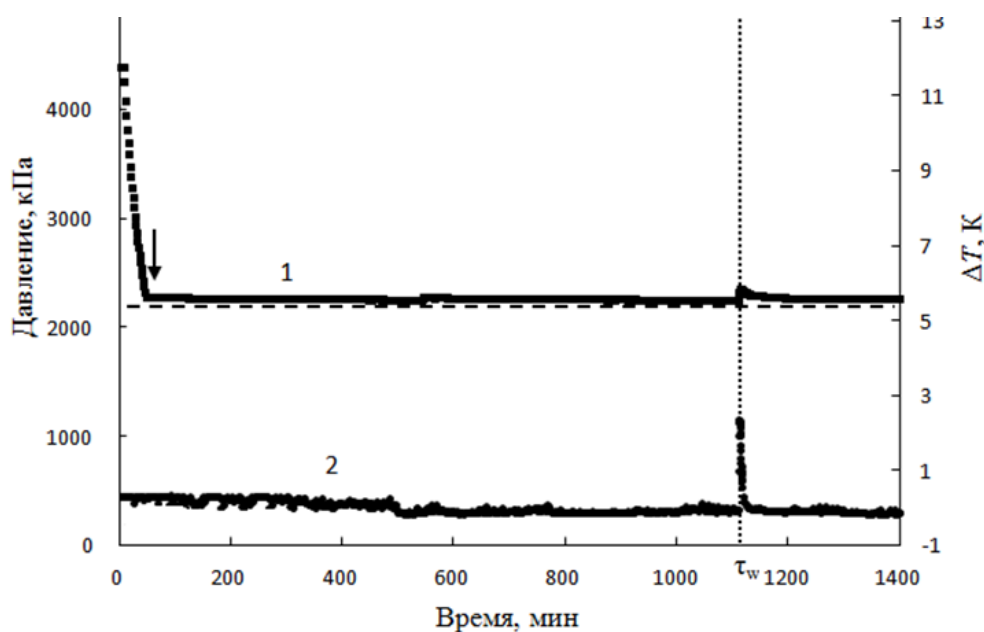


Рис. 1. Изменение давления в реакторе и термограмма образца гидратов метана, содержащих непрореагировавшую воду в переохлажденном состоянии, при изотермической депрессии до давления диссоциации гидрата метана на лед и газ при -5°C , и последующей изотермической выдержке образца: 1 — давление; 2 — кривая ДТА (ΔT). Стрелкой отмечен момент перекрытия вентилей выпуска газа из реактора

Fig. 1. The pressure change in the reactor, and the thermogram of the methane hydrate sample containing unreacted water in a supercooled state, under isothermal depression to the methane hydrate dissociation pressure to ice and gas at -5°C , and subsequent isothermal exposure of the sample: 1 is the pressure; 2 is the DTA curve (ΔT). The arrow marks the moment of shutting off the valve of the gas injection from the reactor

кристаллизации льда) при температуре -5°C . Результаты приведены на рис. 3. Из этих данных, в частности, следует, что среднее время существования переохлажденной остаточной воды в области стабильных состояний гидрата, а следовательно, и вероятность кристаллизации остаточной воды при температуре -5°C в диапазоне от 2200 до 2800 кПа, практически не зависят от величины давления в реакторе.

2) Поведение гидратов метана, полученных в «сухой воде» с содержанием диоксида кремния 5 и 10 мас. %, при температуре ниже 0°C в области их неравновесных состояний.

Для определения индукционного периода диссоциации образцы гидрата охлаждали до температуры -5°C со скоростью 0,5 градуса в минуту. Затем, для перехода исследуемых образцов в область неравновесных состояний, выпуская газ из реактора, уменьшали давление в нем ниже давления равновесия лед – гидрат – газ. При достижении заданного давления гидрат выдерживали в изохорных условиях при постоянной температуре.

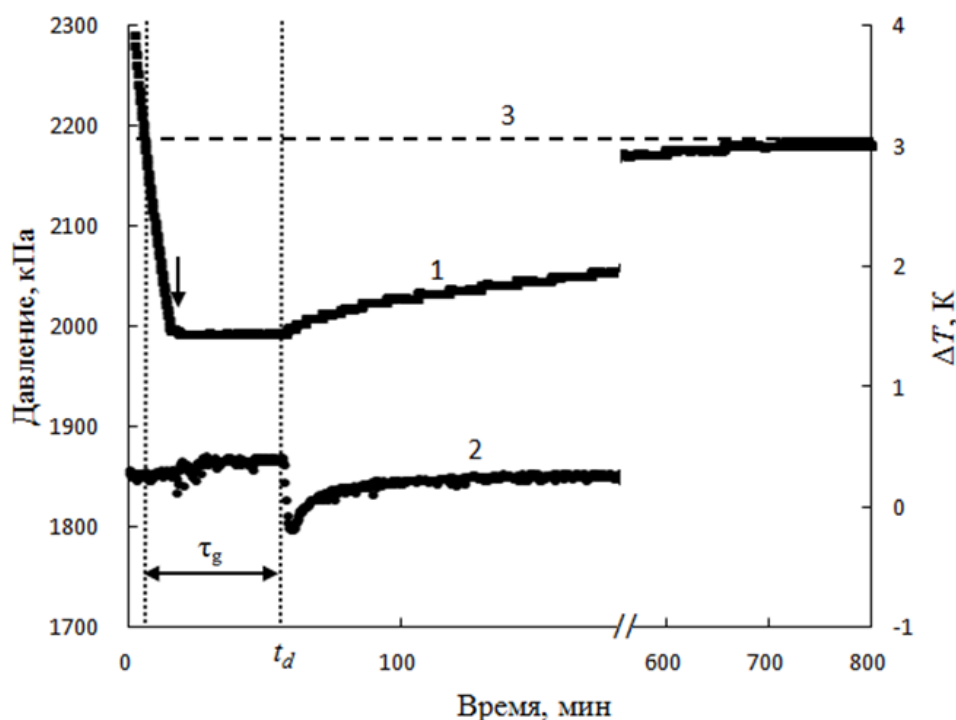


Рис. 2. Изменение давления в реакторе и кривая ДТА (ΔT) для образца гидрата метана, полученного из «сухой воды», содержащей 10 мас. % диоксида кремния, при изотермическом понижении давления ниже равновесного давления диссоциации лед–гидрат–газ и последующей изотермической выдержке образца в изохорных условиях: 1 — давление; 2 — ΔT ; 3 — равновесное давление диссоциации гидрата метана на лед и газ при -5°C (2190 кПа [12]). t_d — начало диссоциации гидратов; τ_g — индукционный период диссоциации гидратов метана. Стрелкой отмечен момент перекрытия вентилей выпуска газа из реактора

Fig. 2. The pressure change in the reactor, and the DTA curve (ΔT) for the methane hydrate sample obtained from "dry water" containing 10 wt. % silicon dioxide at the isothermal pressure decrease below the equilibrium ice–hydrate–gas dissociation pressure and subsequent isothermal exposure of the sample under isochoric conditions: 1 is the pressure; 2 is the ΔT ; 3 is the equilibrium pressure of the methane hydrate dissociation to ice and gas at -5°C (2190 kPa [12]). t_d is the beginning of the hydrate dissociation; τ_g is the induction period of the methane hydrate dissociation. The arrow marks the moment of shutting off the valve of the gas injection from the reactor

Спустя некоторое время после установления постоянного давления для всех исследованных образцов (с содержанием диоксида кремния 5 или 10 мас. %) наблюдали эндотермический пик, который свидетельствовал о диссоциации гидрата. Последующее выдерживание гидрата при постоянной температуре в течение 10 часов приводило к установлению в реакторе равновесного давления лед – гидрат – газ. На рис. 2 приведен пример кривой давления и термограммы ДТА для одного из образцов гидрата.

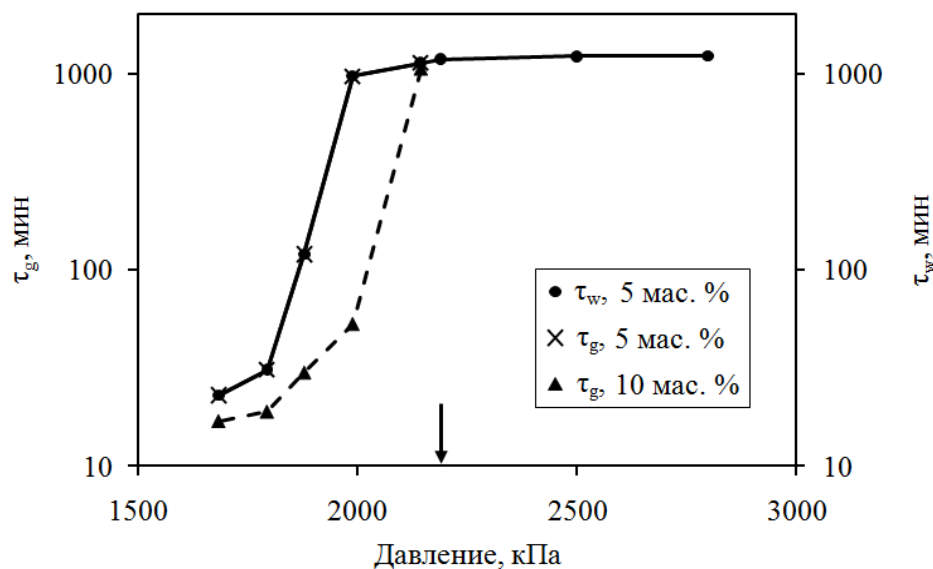


Рис. 3. Изменение индукционного периода диссоциации гидрата метана (τ_g) и среднего времени существования переохлажденного состояния остаточной воды (τ_w) в образцах гидрата метана, полученного в «сухой воде», стабилизированной диоксидом кремния H17. Стрелкой отмечено значение давления равновесия лед – гидрат метана – газ

Fig. 3. Changes in the induction period of the methane hydrate dissociation (τ_g), and the average lifetime of the supercooled state of residual water (τ_w) in the methane hydrate samples obtained in "dry water" stabilized with silicon dioxide H17. The arrow indicates the value of the equilibrium pressure of ice–methane–gas hydrate

На основании полученных данных был определен индукционный период диссоциации образцов гидрата τ_g (интервал времени с момента перехода гидратов в p - T область неравновесных состояний и до начала их диссоциации) для гидратов, полученных в «сухой воде» с содержанием диоксида кремния 5 и 10 мас. %; результаты приведены на рис. 3. Важно отметить, что для образцов, содержащих 5 мас. % стабилизатора, эндотермический пик диссоциации гидрата на лед и газ совпадал по времени с экзотермическим пиком кристаллизации остаточной воды, что свидетельствует о совпадении начала кристаллизации переохлажденной воды с моментом начала диссоциации гидрата на лед и газ и равенстве значений τ_g и τ_w .

Согласно приведенным данным, вне области стабильных состояний гидрата (левее точки 2190 кПа, отмеченной стрелкой на рис. 3), наблюдается резкое снижение среднего времени существования переохлажденного состояния остаточной воды с увеличением отклонения давления от равновесного значения лед – гидрат – газ. Так, при отклонении давления от равновесного на 15 и более процентов время существования переохлажденного состояния остаточной воды снижается в десять и более раз. Эти факты, а также совпадение начала кристал-

лизации переохлажденной воды с моментом начала диссоциации гидрата на лед и газ, свидетельствуют о том, что замерзание остаточной воды вне области стабильных состояний гидрата было преимущественно инициировано началом диссоциации гидрата на лед и газ, а не нуклеацией льда в переохлажденной остаточной воде. Другими словами, при температуре -5°C и давлении ниже давления равновесия лед – гидрат метана – газ, вероятность диссоциации газовых гидратов метана, полученных в «сухой воде», содержащих остаточную воду в переохлажденном состоянии, значительно выше вероятности нуклеации льда в переохлажденной остаточной воде, содержащейся в образцах этого гидрата.

Согласно представленным на рис. 3 результатам, индукционный период диссоциации гидратов метана, содержащих 10 мас. % диоксида кремния, меньше, чем тот же параметр для концентрации диоксида кремния 5 мас. % (при одинаковом давлении). Это согласуется с приведенным выше объяснением отсутствия экзотермических пиков на термограммах ДТА процессов перехода переохлажденной остаточной воды в лед в образцах, содержащих 10 мас. % диоксида кремния. Увеличение содержания диоксида кремния в «сухой воде» означает увеличение количества центров образования новой фазы, что приводит к снижению устойчивости метастабильной фазы.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено:

1) Вероятность диссоциации газовых гидратов метана, полученных в «сухой воде», в области их неравновесных состояний при температуре ниже 0°C , содержащих переохлажденную остаточную воду, значительно выше вероятности нуклеации льда в переохлажденной остаточной воде, содержащейся в этих образцах. В частности, при температуре -5°C и давлении ниже равновесного значения на 15%, индукционный период диссоциации гидрата метана более чем в десять раз меньше, чем среднее время существования переохлажденного состояния остаточной воды.

2) Показано, что при температуре ниже 0°C увеличение содержания наночастиц гидрофобизированного диоксида кремния в «сухой воде» с 5 до 10 мас. % приводит к резкому уменьшению индукционного периода диссоциации метастабильных гидратов метана, полученных из этой «сухой воды». В частности, при температуре -5°C и давлении 2000 кПа нами зафиксировано уменьшение индукционного периода почти в 20 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. М.: Наука, 1964. 568 с.
2. Лифшиц Е. М. Физическая кинетика / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. М.: Наука, 1979. 528 с.

3. Мельников В. П. Диссоциация газовых гидратов, полученных из метана и “сухой воды”, при температуре ниже 273 К / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // Доклады Академии наук. 2015. Том 461. № 2. С. 184. DOI: 10.7868/S0869565215080162
4. Мельников В. П. Механизм разложения газовых гидратов при давлении 0.1 МПа / В. П. Мельников, А. Н. Нестеров, А. М. Решетников // Доклады Академии наук. 2003. Том 389. № 6. С. 803-806.
5. Мельников В. П. Эффект самоконсервации гидратов метана, полученных в “сухой воде” / В. П. Мельников, Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // Доклады Академии наук. 2016. Том 466. № 5. С. 554-558. DOI: 10.7868/S0869565216050133
6. Поденко Л. С. Механизмы диссоциации газовых гидратов, полученных из “сухой воды”, при температурах ниже 273 К / Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, А. О. Драчук, Н. С. Молокитина, А. М. Решетников // Журнал физической химии. 2014. Том 88. № 7-8. С. 1257-1263. DOI: 10.7868/S0044453714060260
7. Поденко Л. С. Протонная магнитная релаксация в дисперсной наносистеме “сухая вода” / Л. С. Поденко, А. Н. Нестеров, Н. С. Комиссарова, В. В. Шаламов, А. М. Решетников, Э. Г. Ларионов // Журнал прикладной спектроскопии. 2011. Том 78. № 2. С. 282-287. DOI: 10.1007/s10812-011-9456-3
8. Скрипов В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В. П. Скрипов, В. П. Коверда. М.: Наука, 1984. 232 с.
9. Binks B. P. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water / B. P. Binks, R. Murakami // Nature Mater. 2006. Vol. 5. Pp. 865-869. DOI: 10.1038/nmat1757
10. Istomin V. A. Self-preservation phenomenon of gas hydrates / V. A. Istomin, V. S. Yakushev, N. A. Makhonina, V. G. Kwon, E. M. Chuvilin // Gas Industry of Russia (Digest). 2006. No 4. Pp. 16-27.
11. Melnikov V. P. Evidence of liquid water formation during methane hydrates dissociation below the ice point / V. P. Melnikov, A. N. Nesterov, A. M. Reshetnikov, A. G. Zavodovsky // Chemical Engineering Science. 2009. Vol. 64. No 6. Pp. 1160-1166. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.067
12. Sloan E. D. Clathrate Hydrates of Natural Gases 3rd ed. / E. D. Sloan, C. A. Koh. CRC Press, Boca Raton, 2008. 721 p.
13. Wang W. X. Methane storage in dry water gas hydrates / W. X. Wang, C. L. Bray, D. J. Adams, A. I. Cooper // Journal of the American Chemical Society. 2008. Vol. 130. No 35. Pp. 11608-1609. DOI: 10.1021/ja8048173

Anatoliy A. KISLITSYN¹
Andrey O. DRACHUK²
Lev S. PODENKO³
Nadezhda S. MOLOKITINA⁴

METASTABLE DRY WATER METHANE HYDRATE STABILITY BELOW 0°C*

¹ Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor,
Department of Experimental Physics and Nanotechnologies,
Institute of Physics and Technology, Tyumen State University
akislicyn@utmn.ru

² Postgraduate Student,
Department of Experimental Physics and Nanotechnologies,
Institute of Physics and Technology, Tyumen State University
andrey0410@mail.ru

³ Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher,
Institute of the Earth Cryosphere of the Siberian Branch of the RAS (Tyumen)
lpodenko@yandex.ru

⁴ Cand. Sci. (Tech.), Researcher,
Institute of the Earth Cryosphere of the Siberian Branch of the RAS (Tyumen)
molokitina.nadya@yandex.ru

Abstract

In this work stability of metastable dry water methane hydrate contained residual unreacted water at a supercooled state below 0°C and supercooled unreacted water stability was studied. Gas hydrates which did not contain unreacted water could exist at a temperature below 0°C as a metastable phase at the pressure range that meant the field between the ice-hydrate-gas and supercooled liquid-hydrate-gas equilibrium lines. The experiments were carried out in the high pressure reactor. Phase transformations in the reactor were observed by the pressure

* The research was partially sponsored by the RF President grant Council for state support of RF leading research schools (NSh-6987.2016.1).

Citation: Kislitsyn A. A., Drachuk A. O., Podenko L. S., Molokitina N. S. 2017. "Metastable Dry Water Methane Hydrate Stability below 0°C". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 3, no 1, pp. 10-21.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-1-10-21

and temperature monitoring and using differential thermal analysis (DTA). It was established dissociation probability of dry water methane hydrate contained in the metastable field at temperature below 0°C might be significantly higher than probability of ice nucleation in unreacted supercooled water contained in the gas hydrate samples. Thus wise, the induction time of methane hydrate dissociation was even more than one-tenth of the average existence time of supercooled unreacted water at the temperature of –5°C and at pressure less than the equilibrium pressure 15%. It was observed that the increase of fumed silica nanoparticle concentration in “dry water” used for its preparing led to decrease of metastable dry water gas hydrate stability contained unreacted supercooled water. It was shown that at a temperature below 0°C the increase of fumed silica nanoparticle concentration from 5 to 10 wt% led to rapidly decrease of the induction time of metastable gas hydrate dissociation. Specifically, the decrease of the induction time almost 20 times was noticed at the temperature of –5°C and the pressure of 2,000 kPa.

Keywords

“Dry water”, gas hydrate, metastability, phase transformation, super cooled water.

DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-1-10-21

REFERENCES

1. Landau L. D., Lifshits E. M. 1964. *Statisticheskaya fizika* [Statistical Physics]. Moscow: Nauka, 568 p.
2. Lifshits E. M., Pitaevskiy L. P. 1979. *Fizicheskaya kinetika* [Physical Kinetics]. Moscow: Nauka, 528 p.
3. Melnikov V. P., Podenko L. S., Nesterov A. N., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Reshetnikov A. M. 2015. “Dissociation of Gas Hydrates Produced from Methane and “Dry Water” at Temperatures below 273 K”. *Doklady Physical Chemistry*, vol. 461, no 1, pp. 49-52. DOI: 10.1134/S001250161503001X
4. Melnikov V. P., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M. 2003. “Mechanism of Gas Hydrate Decomposition at a Pressure of 0.1 MPa”. *Doklady Earth Sciences*, vol. 389, no 3, pp. 455-458.
5. Melnikov V. P., Podenko L. S., Nesterov A. N., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Reshetnikov A. M. 2016. “Self-Preservation of Methane Hydrates Produced in “Dry Water””. *Doklady Chemistry*, vol. 466, no 2, pp. 53-56. DOI: 10.1134/S0012500816020038
6. Podenko L. S., Nesterov A. N., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Reshetnikov A. M. 2014. “Mekhanizmy dissotsiatsii gazovykh gidratov, poluchennykh iz "sukhoi vody", pri temperaturakh nizhe 273 K” [Mechanisms of the Dissociation of Gas Hydrates Obtained from “Dry Water” at Temperatures below 273 K]. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, vol. 88, no 7-8, pp. 1257-1263. DOI: 10.7868/S0044453714060260
7. Podenko L. S., Nesterov A. N., Molokitina N. S., Shalamov V. V., Reshetnikov A. M., Larionov E. G. 2011. “Proton Magnetic Relaxation in a Disperse “Dry Water” Nanosystem”. *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 87, no 2, pp. 260-265. DOI: 10.1007/s10812-011-9456-3

8. Skripov V. P., Koverda V. P. 1984. Spontannaya kristallizatsiya pereokhlazhdennykh zhidkostey [Spontaneous crystallization of supercooled liquids]. Moscow: Nauka.
9. Binks B. P., Murakami R. 2006. "Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water". *Nature Mater*, vol. 5, pp. 865-869. DOI: 10.1038/nmat1757
10. Istomin V. A., Yakushev V. S., Makhonina N. A., Kwon V. G., Chuvilin E. M. 2006. "Self-preservation phenomenon of gas hydrates". *Gas Industry of Russia (Digest)*, no 4, pp. 16-27.
11. Melnikov V. P., Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Zavodovsky A. G. 2009. "Evidence of liquid water formation during methane hydrates dissociation below the ice point". *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no 6, pp. 1160-1166. DOI: 10.1016/j.ces.2008.10.067
12. Sloan E. D., C. A. Koh. 2008. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* 3rd ed. CRC Press, Boca Raton.
13. Wang W. X., Bray C. L., Adams D. J., Cooper A. I. 2008. "Methane storage in dry water gas hydrates". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no 35, pp. 11608-1609. DOI: 10.1021/ja8048173