

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 622.691.4.052:548.562

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2017-2(43-51)

**ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ДИСПЕРСНОМ ЛЬДУ,
СТАБИЛИЗИРОВАННОМ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Л.С. Поденко¹, А.О. Драчук², Н.С. Молокитина^{1,2}, А.Н. Нестеров¹⁻³

¹ Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, ул. Малыгина, 86, Россия; lpodenko@yandex.ru

² Тюменский государственный университет, 625003, Тюмень, ул. Володарского, 6, Россия

³ Тюменский индустриальный университет, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38, Россия

Изучено образование гидратов природного газа в дисперсном льду, получаемом замораживанием “сухой воды” или механическим измельчением обычного льда с добавлением наночастиц гидрофобизированного диоксида кремния (стабилизатора). Исследовано влияние количества стабилизатора на дисперсность получаемого льда и кинетику гидратообразования природного газа. Установлено, что время полупревращения дисперсного льда в гидрат природного газа в замороженной “сухой воде” уменьшается при увеличении в ней содержания наночастиц диоксида кремния. Для молотого льда, полученного измельчением с добавкой стабилизатора, время его полупревращения в гидрат будет также меньше, чем для молотого льда, полученного измельчением без добавки стабилизатора. Показано, что при одинаковых условиях диспергирования воды и измельчения льда время полупревращения дисперсного льда в гидрат природного газа в молотом льду будет меньше, чем в замороженной “сухой воде”, при содержании стабилизатора в исследуемых образцах 5 мас.%. При концентрации стабилизатора 10 мас.% время полупревращения льда в гидрат будет меньше в замороженной “сухой воде”. Результаты исследований могут найти применение при разработке технологий транспортирования, хранения и утилизации природных газов в форме гидратов, реализация которых представляется наиболее эффективной в северных широтах в условиях низких окружающих температур.

Газовые гидраты, замороженная “сухая вода”, молотый лед, гидрофобные наночастицы, ядерный магнитный резонанс, кинетика гидратообразования

**NATURAL GAS HYDRATES FORMATION IN DISPERSED ICE STABILIZED
WITH SILICA NANOPARTICLES**

L.S. Podenko¹, A.O. Drachuk², N.S. Molokitina^{1,2}, A.N. Nesterov¹⁻³

¹ Earth Cryosphere Institute, SB RAS, 86, Malygina str., Tyumen, 625000, Russia; lpodenko@yandex.ru

² Tyumen State University, 6, Volodarskogo str., Tyumen, 625003, Russia

³ Tyumen Industrial University, 38, Volodarskogo str., Tyumen, 625000, Russia

The paper presents the study of natural gas hydrate formation in dispersed ice produced by either “dry water” freezing or by mechanical grinding with hydrophobic silica nanoparticles (stabilizer), along with the influence of the amount of stabilizer on dispersity of crushed ice and gas hydrate formation kinetics. It has been established that the time of half-transformation of dispersed ice into hydrate will decrease for frozen “dry water” with the increasing stabilizer content. For crushed ice, its half-transformation into hydrate will also take less time in case ice are ground with the stabilizer, rather than without adding it. The time of half-transformation of dispersed ice into hydrate has been demonstrated to be less than for frozen “dry water” with the stabilizer content of 5 wt.%, under the identical conditions of both water dispersing and ice grinding. If the content of stabilizer is 10 wt.%, the time of half-transformation of ice into hydrate will be less for frozen “dry water”. The obtained results might be used in technologies of transportation, storage, and utilization of natural gases in the hydrate form. Realization of these projects would be more effective under low-temperature conditions of the high latitude regions.

Gas hydrate, frozen “dry water”, crushed ice, hydrophobic nanoparticles, nuclear magnetic resonance, hydrate formation kinetics

ВВЕДЕНИЕ

Газовые гидраты – кристаллические соединения, состоящие из молекул воды и вещества, которое при нормальных условиях (н.у., 0 °С и 1 атм),

как правило, является газом. При диссоциации одного объема гидрата природного газа при н.у. выделяется до 170 объемов газа, что делает газо-

вые гидраты привлекательными для применения в активно разрабатываемых в настоящее время альтернативных технологиях транспортирования, хранения и утилизации природных и попутных нефтяных газов в форме гидратов [Horiguchi et al., 2011; Rehder et al., 2012].

Для получения и хранения газовых гидратов требуются относительно низкие температуры и повышенное давление. Использование низких температур позволяет уменьшить давление, необходимое для образования гидратов. Таким образом, применение гидратных технологий представляется наиболее перспективным прежде всего в условиях низких окружающих температур, например в Арктике.

Развитие газогидратных технологий на современном этапе тормозится отсутствием эффективных способов получения газовых гидратов, обеспечивающих высокую скорость гидратообразования.

Один из способов решения данной проблемы – использование дисперсного льда для получения газовых гидратов. Это позволяет повысить скорость гидратообразования за счет увеличения межфазной поверхности лед–газ, а также вследствие того, что эта межфазная поверхность лед–газ более благоприятна для гидратообразования по сравнению с поверхностью вода–газ [Melnikov et al., 2010].

Известно, что процессы смерзания частиц льда приводят к снижению его дисперсности [Blackford, 2007] и, соответственно, уменьшению скорости гидратообразования. Устойчивый к смерзанию (“стабилизированный”) дисперсный лед можно получить измельчением льда, используя при этом добавки наночастиц гидрофобизированного диоксида кремния в качестве стабилизатора [Поденко, Молокитина, 2012; Способ..., 2013]. Другой способ стабилизации дисперсного льда основан на замораживании “сухой воды” [Podenko et al., 2015]. “Сухая вода” представляет собой сыпучий порошок, получаемый смешиванием в воздушной атмосфере с большой скоростью обычной воды (до 98 мас.%) и наночастиц гидрофобизированного пирогенного диоксида кремния [Binks, Murakami, 2006]. Вода в порошке находится в форме индивидуальных капель микронного размера или их агрегатов [Podenko et al., 2011]. Стабильность такой дисперсной системы обеспечивается адсорбцией наночастиц диоксида кремния на поверхности микрокапель воды, что препятствует их слипанию.

Недавно было показано, что применение “сухой воды” для получения газовых гидратов резко увеличивает скорость гидратообразования по сравнению с объемной водой [Ильдяков и др., 2011; Wang et al., 2008; Carter et al., 2010]. Это позволяет

рассматривать “сухую воду” в качестве перспективной системы для получения газовых гидратов. Образование газовых гидратов в замороженной “сухой воде” исследовано в работе Л.С. Поденко с соавт. [Podenko et al., 2013]. Однако возможное влияние концентрации наночастиц диоксида кремния, используемого при получении “сухой воды”, на дисперсность льда, образующегося при ее замораживании, а следовательно, на скорость гидратообразования в дисперсном льду остается неизученным. Исследования образования гидратов природного газа в стабилизированном гидрофобными наночастицами молотом льду также ранее не проводились. Выяснению данных вопросов посвящена настоящая работа.

ПОЛУЧЕНИЕ “СУХОЙ ВОДЫ”

“Сухую воду” получали, смешивая дистиллированную воду и гидрофобизированный пирогенный диоксид кремния (далее стабилизатор) (суммарная масса смеси около 100 г) в бытовом блендере Braun VX2050 со скоростью 18700 об/мин в течение 30 с. Содержание стабилизатора в смеси изменяли от 0.5 до 15 мас.%. В качестве стабилизатора в настоящей работе применялись порошки наночастиц гидрофобизированного диоксида кремния, выпускаемого фирмой Evonik Industries AG под торговым названием Aerosil® R202 (далее аэросил) или фирмой Wacker Chemical под торговым названием HDK®H18 (далее H18).

Основные параметры стабилизаторов, используемых нами для получения дисперсного льда замораживанием “сухой воды” либо измельчением льда, приведены в табл. 1. Содержание углерода и насыпная плотность для аэросила и H18 различаются незначительно, но величина удельной поверхности для H18 значительно больше. Однако сравнения гидратобразующей способности “сухой воды”, полученной с использованием в качестве стабилизаторов аэросила и H18, ранее не проводилось.

“Сухая вода” является полидисперсной системой. Анализ распределения размеров микрокапель воды в образцах “сухой воды” визуальными методами достаточно трудоемкий. Поэтому визуальные наблюдения с применением оптического микроскопа Motic DM 111 Digital Microscopy мы использовали только для качественного анализа дисперсности исследуемых образцов, а для количественного определения средних размеров микрокапель воды применялся ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ядрах водорода [Мельников и др., 2011; Podenko et al., 2011].

Ядерно-магнитные релаксационные измерения выполнены на импульсном ЯМР-релаксометре Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц. В эксперименте реализована импульсная последовательность Карра–Парселла–Мейбум–

Таблица 1. Основные параметры нанопорошков диоксида кремния [HDK® H18..., 2016; Hydrophobic..., 2016]

Параметр	Диоксид кремния	
	H18	Аэросил
Содержание углерода, %	4.6	4.3
Насыпная плотность, г/л	50	60
Удельная поверхность, м ² /г	200	100

Гилла (CPMG) для определения времени спин-спиновой релаксации T_2 [Slichter, 1990]. Обработка кривых спада ядерной намагниченности проводилась с помощью одно- и двухэкспоненциальной аппроксимации, а также процедуры обратного преобразования Лапласа для расчетов времени или спектра времен релаксации ядерной намагниченности [Provencher, 1982]. Полученные данные использовались для вычисления среднего размера микрокапель воды в образцах “сухой воды” по методике, описанной в [Podenko et al., 2011].

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА

Дисперсный лед получали двумя способами: 1) замораживанием “сухой воды”; 2) механическим измельчением в течение 30 с обычного льда, добавляя в емкость для измельчения порошок наночастиц стабилизатора.

Для замораживания “сухой воды” ее навеску массой 7 г при комнатной температуре помещали в термостатируемый реактор высокого давления, который также можно использовать для получения газовых гидратов (рис. 1). Затем реактор охлаждали до температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с постоянной скоростью $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. В интервале температур от -6 до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ на термограмме охлаждаемого образца наблюдали появление экзотермического пика, свидетельствующего о замерзании капель воды. Кристаллизация воды завершалась при температуре около $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. После охлаждения до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ замороженный образец “сухой воды” доставали из реактора для последующего анализа его свойств.

Механическое измельчение льда проводилось в термостатируемой камере Teledoor при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ на том же оборудовании и с той же скоростью, которые использовались для приготовления “сухой воды” (блендер Braun VX2050, 18700 об/мин).

Дисперсный состав образцов замороженной “сухой воды” и молотого льда определяли методом ситового анализа. Для этого использовали лабораторные сита с калиброванными отверстиями 1000, 700, 500, 400, 200, 160, 140 и 80 мкм. Просеивание образцов осуществляли на электродинамическом вибростенде ПЭ-6700 с частотой колебания рабочего стола 20 Гц при температуре окружающей среды $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

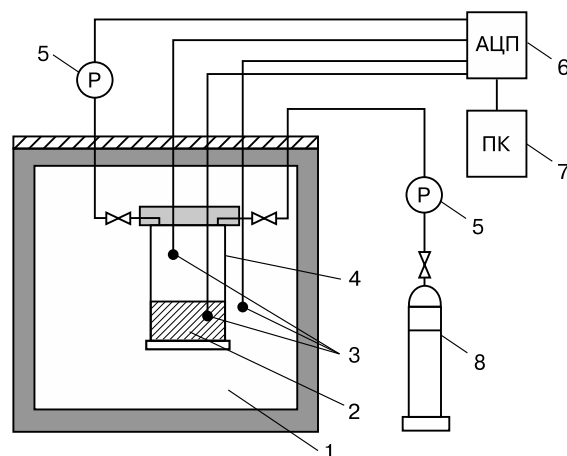


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – термостат; 2 – образец; 3 – термодатчики; 4 – реактор; 5 – манометр; 6 – аналогово-цифровой преобразователь; 7 – компьютер; 8 – баллон с газом.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Схема экспериментальной установки для получения газовых гидратов представлена на рис. 1. Гидратообразующим газом служил природный газ, отобранный из газопровода Уренгой–Сургут–Челябинск (молярная доля, %): C_1H_4 – 98.6, C_2H_6 – 0.46, C_3H_8 – 0.24, C_4H_{10} – 0.06, C_5H_{12} – 0.02, CO_2 – 0.15, N_2 – 1.01. Гидратообразование происходило в реакторе высокого давления из нержавеющей стали объемом 60 см^3 .

Для получения газовых гидратов в реактор загружали примерно 7 г “сухой воды” или столько же молотого льда. “Сухую воду” загружали при комнатной температуре, тогда как процедуру загрузки молотого льда в реактор проводили в холодильной камере Teledoor при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реактор медленно продувался природным газом при атмосферном давлении для удаления из него воздуха. Для замораживания “сухой воды” реактор помещали в термостат и охлаждали до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, контролируя замерзание охлаждаемого образца по его термограмме. После этого реактор нагревали до температуры $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и заправляли природным газом до давления 4.6 МПа. Реактор с молотым льдом также нагревали в термостате до $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего заправляли природным газом до давления 4.6 МПа. Известно, что скорость образования газовых гидратов из льда резко увеличивается с повышением температуры гидратообразования до температуры плавления льда [Hwang et al., 1990; Staykova et al., 2003]. Это определило выбор авторами величины $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в качестве температуры для получения гидратов (близкой к температуре плавления льда с учетом поправки на величину давления в реакторе).

Образование гидратов происходило в изохорных условиях в течение 80 ч и сопровождалось уменьшением давления в реакторе. Количество молей газа Δn , поглощенного при образовании гидрата, рассчитывалось по уравнению

$$\Delta n = (pV/(ZRT))_0 - (pV/(ZRT))_t, \quad (1)$$

где V – объем газа в реакторе; R – универсальная газовая постоянная; p , T – давление и температура в реакторе; Z – сжимаемость газа, для вычисления которой использовали уравнение состояния Пенга–Робинсона. Индексы 0 и t обозначают начальный (сразу после заправки реактора газом) и текущий момент времени соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы “сухой воды” получены авторами при использовании стабилизатора в количестве 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0, 10 и 15 мас.%. При содержании стабилизатора менее 2 мас.% полученный образец быстро (в течение нескольких минут) расслаивался на объемную жидкую воду и порошок стабилизатора с включениями капель воды (рис. 2). При более высоком содержании стабилизатора мы получали устойчивую (в пределах времени экспериментальных исследований) дисперсию “сухая вода”.

Согласно данным визуальных наблюдений (рис. 3) и ЯМР-измерений (табл. 2), увеличение содержания стабилизатора (как аэросила, так и Н18) приводило к уменьшению размера микрокапель воды в образцах “сухой воды”. При одинаковом содержании аэросила и Н18 микрокапли в “сухой воде”, стабилизированной Н18, имели меньший средний размер, чем в “сухой воде”, стабилизированной аэросилом (см. табл. 2). Последнее связано, возможно, с тем, что значение удельной поверхности для Н18 в 2 раза больше, чем для аэросила (см. табл. 1).

На рис. 4 приведены примеры двух образцов замороженной “сухой воды” с содержанием стабилизатора 5 и 10 мас.% после их извлечения из реактора (при температуре -20 °С). Обнаружено, что замороженная “сухая вода” с содержанием стабилизатора не более 5 мас.% представляет собой твердую смерзшуюся массу с небольшой примесью сыпучего материала в виде белого порошка (см. рис. 4, а), состоящего преимущественно из частиц льда. При содержании в “сухой воде” стабилизатора выше 5 мас.% доля порошка в образце увеличивается (см. рис. 4, б). Как показал анализ фракционного состава, проведенный при температуре -20 °С, порошок полностью просеивался через сито с размером ячеек 700 мкм. Определялась массовая доля фракции порошка с размером частиц 0–700 мкм в образце замороженной “сухой воды” (табл. 3). Из данных табл. 3 следует, что она увеличилась с 0,06 до 1,0 при увеличении содержания стабилизатора в “сухой воде” с 3 до 15 мас.%. Это свидетельствует о том, что рост содержания стабилизатора в “сухой воде” приводил к увеличению дисперсности льда, полученного ее замораживанием.

С использованием ситового анализа был определен дисперсный состав молотого льда и рассчитан средний размер частиц льда по известной методике [Коузов, 1987]. Полученные результаты приведены на рис. 5 и в табл. 4. Согласно табл. 4, добавка наночастиц гидрофобизированного диоксида кремния приводила к уменьшению более чем в 2 раза среднего размера частиц молотого льда по сравнению со льдом, измельченным без такой добавки. При этом увеличение содержания добавки с 5 до 10 мас.% слабо сказалось на изменении дисперсности молотого льда, в отличие от образцов замороженной “сухой воды”, в которых с увеличением концентрации стабилизатора с 5 до 10 мас.% доля сыпучей фракции возросла почти в 5 раз (см. табл. 3). Отметим также, что

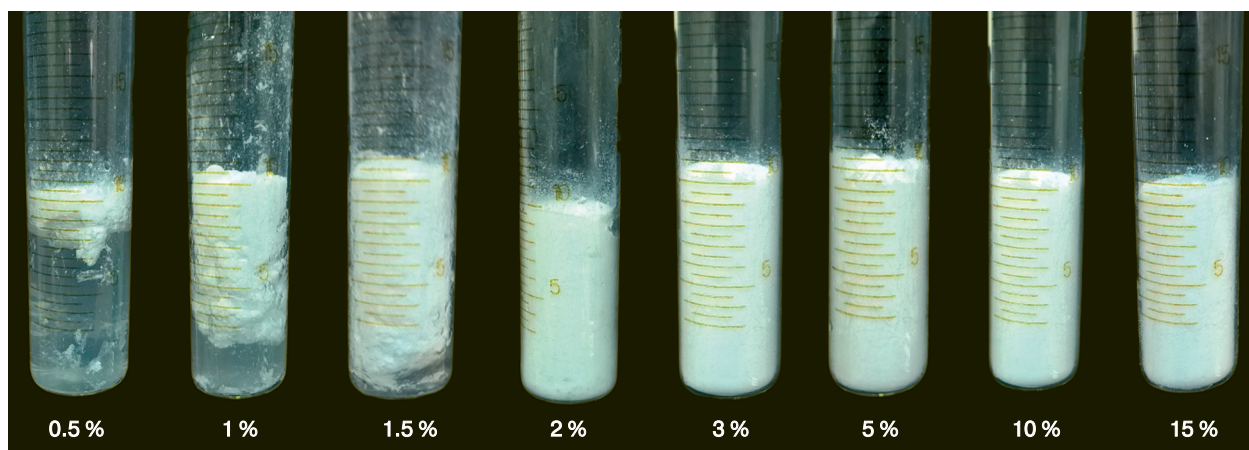


Рис. 2. Образцы “сухой воды” с содержанием аэросила от 0,5 до 15 мас.%.

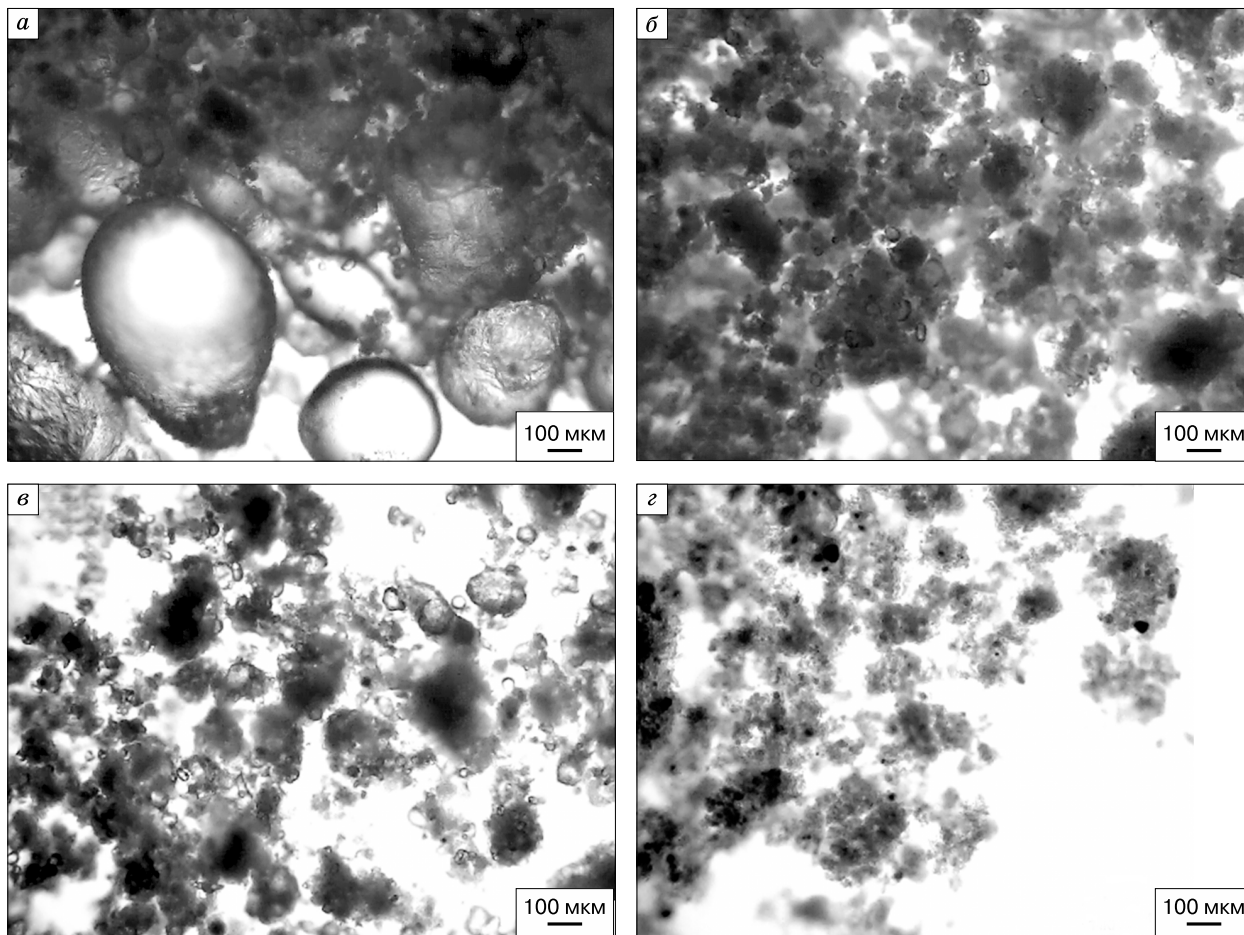


Рис. 3. Микрофотографии “сухой воды” с содержанием Н18:

a – 3 мас.%; *б* – 5 мас.%; *в* – 10 мас.%; *г* – 15 мас.%.

средние размеры частиц молотого льда, полученного измельчением с добавкой аэросила и с использованием Н18, практически не различались.

Образование гидратов природного газа исследовано авторами в изохорных условиях при температуре $T = -1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и начальном давлении $p_0 = 4.6\text{ МПа}$ для образцов замороженной “сухой воды” и молотого льда с содержанием стабилизатора 3, 5, 10 и 15 мас.%. Для сравнения были проведены эксперименты с молотым льдом (средний размер частиц 500 мкм), полученным без добавки стабилизатора.

Во всех случаях получения гидратов из замороженной “сухой воды” и молотого льда, стабилизированного наночастицами гидрофобизированного диоксида кремния, а также в контрольном эксперименте с молотым льдом, приготовленным без добавления стабилизатора, наблюдалось уменьшение давления в реакторе, связанное с образованием гидратов, сразу после окончания заправки реактора газом. Это свидетельствует о том,

что образование гидратов протекало без индукционного периода.

Используя данные для количества природного газа, поглощенного при образовании гидрата (уравнение (1)), можно рассчитать количество образовавшегося гидрата. Для этого необходимо знать состав полученных гидратов. Состав гидратов определяется стехиометрическим соотношением $G \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где G – газ-гидратообразователь;

Таблица 2. Средний размер микрокапель воды в образцах “сухой воды” по данным ЯМР

Стабилизатор	Содержание стабилизатора, мас.%	Средний размер микрокапель, мкм
Аэросил	3	13
	5	10
	10	8
	15	6
Н18	5	8
	10	5

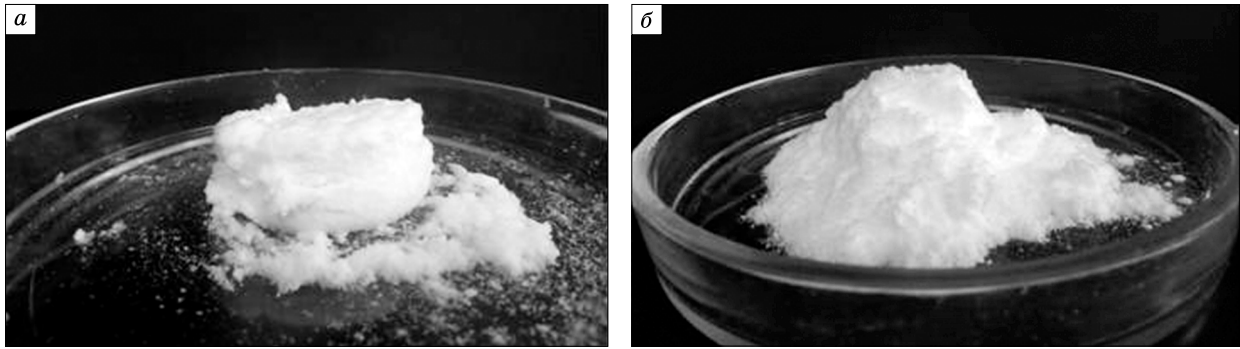


Рис. 4. Образцы замороженной “сухой воды” после извлечения их из реактора.

Содержание Н18 в образцах: а – 5 мас.%; б – 10 мас.%.

Таблица 3. Массовая доля сыпучей фракции размером 0–700 мкм в образцах замороженной “сухой воды”

Содержание аэросила в “сухой воде”, мас.%	Массовая доля фракции 0–700 мкм, отн. ед.
3	0.06
5	0.20
10	0.94
15	1.00

n – гидратное число (число молекул воды, приходящихся на одну молекулу газа-гидратообразователя в гидрате). Природный газ, в котором молярная доля пропана равна 0.2 %, образует гидрат структуры КС-II [Истомин, Якушев, 1992], у него в случае заполнения всех полостей молекулами газа $n = 5.66$. Однако газовые гидраты являются нестехиометрическими клатратными соединениями, у которых степень заполнения полостей меньше 1 и зависит от условий гидратообразования. Это значит, что в нашем случае n будет больше

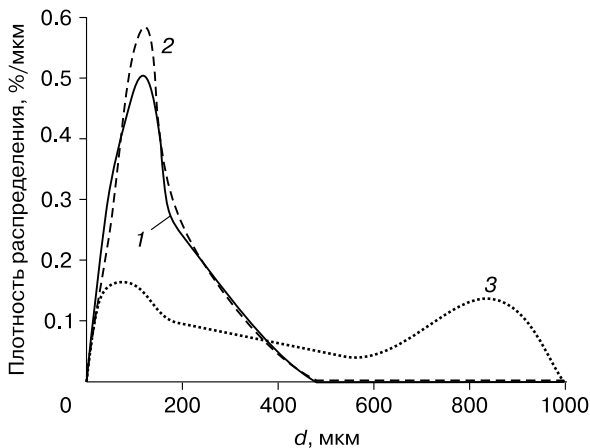


Рис. 5. Распределение по размерам частиц молотого льда, полученного измельчением льда с добавкой аэросила 5 мас.% (1), 10 мас.% (2) и без добавки (3).

5.66. Значение n зависит не только от условий гидратообразования, но и от состава природного газа. Программный комплекс CSMGem [Sloan, Koh, 2008] позволяет рассчитать n на линии равновесия вода(лед)–гидрат–газ. Расчеты показали, что для температуры $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ равновесное давление гидратообразования для используемого в работе природного газа равно 1.67 МПа, а $n = 6.58$.

Оценить точность расчета n можно, сравнив его результаты с известными экспериментальными данными, например для гидрата метана. Среднее значение n для гидрата метана на линии равновесия вода(лед)–гидрат–газ, согласно экспериментальным данным С. Цирконе и др. [Circone et al., 2005], равно 6.0 и не изменяется с увеличением давления вдоль равновесной кривой в интервале температур от -10 до $+12\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как, согласно расчету, при равновесном давлении и $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ $n = 6.27$, а в равновесии вода–гидрат–газ при $+12\text{ }^{\circ}\text{C}$ $n = 6.04$. При равновесном давлении 2.47 МПа и температуре $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, согласно расчетам, для гидратов метана $n = 6.31$, что примерно на 5 % выше экспериментальных значений. Рост давления при данной температуре по сравнению с равновесным давлением гидратообразования также ведет к уменьшению n . Для гидрата метана, например, увеличение давления гидратообразования по сравнению с равновесным в 2 раза ведет к уменьшению гидратного числа еще примерно на 5 % (с 6.1 до 5.8) [Circone et al., 2005].

Отметим, что равновесное давление образования гидратов природного газа в наших экспери-

Таблица 4. Средний размер частиц молотого льда, измельченного с добавкой стабилизатора и без нее

Стабилизатор	Содержание, мас. %	Средний размер, мкм
Без добавки	0	500
Аэросил	5	175
Аэросил	10	165
Н18	5	160

ментах при $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1.67 МПа) почти в 3 раза меньше, чем начальное давление газа, заправленного в реактор (4.6 МПа). И хотя в изобарических условиях при образовании гидратов природного газа давление в реакторе постоянно уменьшалось, к моменту остановки реакции гидратообразования оно оставалось существенно выше (2.8 МПа) равновесного давления. С учетом сказанного для гидратов природного газа полагаем $n = 6.0$, что примерно на 10 % меньше рассчитанного значения ($n = 6.58$). Следует также иметь в виду, что гидраты, образующиеся в изохорных условиях при избыточном количестве природного газа (как в наших экспериментах), представляют собой механическую смесь гидратов метана (структура КС-I, гидратное число $n = 6.0$) и смешанного гидрата природного газа (КС-II) [Нестеров, 2006; Медведев и др., 2015; Uchida et al., 2004].

Таким образом, в вычислениях количества образовавшегося гидрата мы исходили из состава гидрата, определяемого соотношением $G \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Тогда степень превращения льда в гидрат Δh (отношение массы льда, перешедшего в гидрат, к исходной массе льда в образце) рассчитывается следующим образом:

$$\Delta h = (6M_w \Delta n) / m,$$

где M_w – молярная масса воды; m – исходная масса льда в исследуемом образце.

На рис. 6 представлен характерный вид кинетических кривых превращения дисперсного льда в гидрат природного газа для образцов замороженной “сухой воды” (1–3) и молотого льда, измельченного без добавления стабилизатора (4) и с добавлением 5 мас.% Н18 (5).

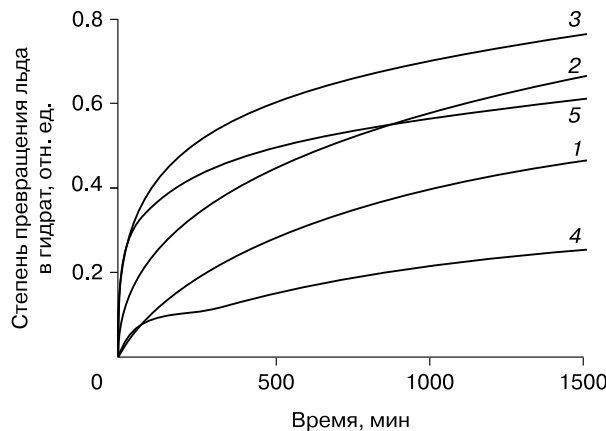


Рис. 6. Изменение степени превращения дисперсного льда в гидрат природного газа ($T = -1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_0 = 4.6\text{ МПа}$) для замороженной “сухой воды” (1–3) и молотого льда, измельченного без добавления стабилизатора (4) и с добавлением 5 мас.% Н18 (5).

Содержание Н18 в “сухой воде”: 1 – 5 мас.%; 2 – 10 мас.%; 3 – 15 мас.%.

деляемая как $\Delta h / \Delta t$, является переменной величиной, сильно замедляющейся со временем. В этой связи в качестве усредненной кинетической характеристики образования газовых гидратов принято время полупревращения льда в гидрат ($t_{1/2}$), т. е. время, за которое Δh достигала значения 0.5. Величина, обратная времени полупревращения ($1/t_{1/2}$), может рассматриваться в качестве средней скорости превращения льда в гидрат на данном временном отрезке. Чем меньше величина $1/t_{1/2}$, тем больше средняя скорость гидратообразования. Результаты расчетов представлены в табл. 5.

Из табл. 5 следует, что с ростом содержания диоксида кремния в образцах замороженной “сухой воды” с 3–5 до 15 мас.%, время $t_{1/2}$ уменьшилось более чем в 7–15 раз в зависимости от того, какой из стабилизаторов (аэросил или Н18) применялся для получения “сухой воды”. Данный результат мы связываем с ростом дисперсности льда в замороженной “сухой воде” при увеличении содержания в ней диоксида кремния (см. табл. 3).

Связь времени полупревращения дисперсного льда в гидрат с размером частиц льда наблюдается также и для молотого льда. Использование добавки при измельчении льда позволяет уменьшить размер частиц молотого льда (см. табл. 4). Этим, по мнению авторов, объясняется уменьшение времени $t_{1/2}$ для дисперсного льда, полученного с добавкой стабилизатора, по сравнению со льдом, измельченным без добавки (см. табл. 5). Причем значительный эффект (почти 10-кратное уменьшение $t_{1/2}$) достигается уже при добавлении 5 мас.% стабилизатора.

Таблица 5. Время полупревращения льда в гидрат при образовании гидратов природного газа в изохорных условиях в образцах замороженной “сухой воды” и молотого льда

Стабилизатор	Содержание стабилизатора, мас.%	Время полупревращения, мин
<i>Замороженная “сухая вода”</i>		
Аэросил	3	2750
Аэросил	5	3350
Аэросил	10	1020
Аэросил	15	150
Н18	5	1750
Н18	10	650
Н18	15	240
<i>Молотый лед</i>		
–	0	4800
Аэросил	5	1700
Аэросил	10	1500
Н18	5	510

Примечание. Температура $T = -1\text{ }^{\circ}\text{C}$, начальное давление $p_0 = 4.6\text{ МПа}$.

Рассмотрим влияние способа получения дисперсного льда (замораживание “сухой воды” либо механическое измельчение льда) на размер частиц льда и кинетику превращения его в гидрат. Согласно данным табл. 4, средний размер частиц молотого льда, полученного измельчением с добавкой 5 мас.% аэросила, составлял 175 мкм. Замороженная “сухая вода” с таким же содержанием аэросила представляла в основном смерзшуюся массу льда (см. табл. 3). В результате время полупревращения льда в гидрат было в несколько раз меньше в молотом льду, чем в замороженной “сухой воде”, содержащей 5 мас.% стабилизатора. Увеличение содержания аэросила в “сухой воде” до 10 мас.% привело к росту дисперсности замороженной “сухой воды” (массовая доля сыпучей фракции возросла почти в 5 раз по сравнению с замороженной “сухой водой”, содержащей 5 мас.% стабилизатора, см. табл. 3). В то же время средний размер частиц молотого льда изменился несущественно при увеличении содержания аэросила до 10 мас.% (см. табл. 4). В результате этого при концентрации стабилизатора в образце 10 мас.% время $t_{1/2}$ для замороженной “сухой воды” было меньше, чем для молотого льда.

Оценим влияние типа стабилизатора (аэросил и Н18) на время полупревращения дисперсного льда в гидрат. Из данных анализа следует, что $t_{1/2}$ существенно ниже в замороженной “сухой воде” и молотом льду, для получения которых использовался Н18, по сравнению со стабилизированными аэросилом (см. табл. 5). Возможно, это как-то связано с большей удельной поверхностью Н18 по сравнению с аэросилом, однако природа такой связи авторами не выяснена.

ВЫВОДЫ

Установлено, что замороженная “сухая вода”, содержащая не более 5 мас.% диоксида кремния, представляет собой твердую смерзшуюся массу с небольшой примесью сыпучего материала в виде белого порошка, состоящего преимущественно из частиц льда. С увеличением концентрации диоксида кремния выше 5 мас.% доля сыпучей фракции в образце замороженной “сухой воды” возрастает и достигает 1 при концентрации диоксида кремния 15 мас.%.

Показано, что время полупревращения льда в гидрат уменьшалось при увеличении в нем содержания наночастиц диоксида кремния. Так, при возрастании содержания диоксида кремния с 3–5 до 15 мас.% время полупревращения уменьшилось более чем в 7–15 раз в зависимости от типа диоксида кремния, использованного для получения “сухой воды”.

Установлено, что для молотого льда, полученного измельчением обычного льда с добавкой на-

ночастиц диоксида кремния, на порядок уменьшается время полупревращения льда в гидрат природного газа по сравнению со льдом, измельченным без такой добавки. Показано, что при одинаковых условиях диспергирования воды и измельчения льда, время полупревращения в несколько раз меньше в молотом льду, чем в замороженной “сухой воде” при содержании наночастиц стабилизатора в исследуемых образцах 5 мас.%. При содержании стабилизатора 10 мас.% время полупревращения будет меньше в замороженной “сухой воде”.

Выявлено, что тип диоксида кремния, используемого при измельчении льда, влияет на скорость образования гидрата в полученном молотом льду. Так, время полупревращения для молотого льда, стабилизированного Н18 (удельная поверхность 200 м²/г), было в 3 раза меньше, чем для молотого льда, стабилизированного аэросилом (удельная поверхность 100 м²/г), при одинаковом содержании стабилизатора (5 мас.%).

Полученные в ходе исследований результаты могут найти применение при разработке технологий транспортирования, хранения и утилизации природных газов в форме гидратов, реализация которых представляется наиболее эффективной в северных широтах в условиях низких окружающих температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-38-00279), Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-8546.2016.8) и государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-9880.2016.5), Президиума РАН (программа фундаментальных исследований “Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации”).

Литература

Ильдяков А.В., Ларионов Э.Г., Манаков А.Ю., Фомин В.М. Газогидратный метод обогащения природного газа гелием с использованием “сухой воды” // Газохимия, 2011, № 1, с. 28–32.

Истомин В.А. Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. М., Недра, 1992, 237 с.

Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П.А. Коузов. Л., Химия, 1987, 264 с.

Медведев В.И., Гуцин П.А., Якушев В.С., Семенов А.П. Исследование влияния степени переохлаждения при образовании гидратов метан-пропановой газовой смеси на равновесные условия их разложения // Химия и технология топлив и масел, 2015, № 5, с. 30–35.

Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Комиссарова Н.С., Шаламов В.В., Решетников А.М., Ларионов Э.Г. Замерзание капель воды в дисперсии “сухая вода” // Криосфера Земли, 2011, т. XV, № 2, с. 21–28.

- Нестеров А.Н.** Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: Дис. ... д-ра хим. наук. Тюмень, 2006, 280 с.
- Поденко Л.С., Молокитина Н.С.** Влияние твердых микро-частиц на измельчение льда // Тр. Десятой междунар. конф. по мерзлотоведению "Ресурсы и риски регионов с вечной мерзлотой" (Салехард, 25–29 июня 2012 г.). Салехард, Печатник, 2012, с. 423–426.
- Способ** диспергирования льда: пат. 2473850 Рос. Федерация: МПК: F25C 5/02, B02C 19/00 / Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н. и др. Заявитель и патентообладатель ИКЗ СО РАН. № 20111125973/13. Заявл. 23.06.2011. Оpubл. 27.01.2013. Бюл. № 3.
- Binks B.P., Murakami R.** Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water // *Nature Materials*, 2006, vol. 5, p. 865–869.
- Blackford J.R.** Sintering and microstructure of ice: a review // *J. Physics D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, iss. 21, p. R355–R385.
- Carter B.O., Wang W., Adams D.J. et al.** Gas storage in "dry water" and "dry gel" clathrates // *Langmuir*, 2010, vol. 26, p. 3186–3193.
- Circone S., Kirby S., Stern L.** Direct measurement of methane hydrate composition along the hydrate equilibrium boundary // *J. Phys. Chemistry B*, 2005, vol. 109, p. 9468–9475.
- HDK® H18** Wacker Chemie AG. – URL: <http://www.wacker.com/cms/en/products/product/product.jsp?product=9322> (дата обращения: 28.01.2016).
- Horiguchi K., Watanabe S., Moriya H. et al.** Completion of natural gas hydrate (NGH) overland transportation demonstration project // Proc. of the 7th Intern. Conf. on Gas Hydrates, Edinburgh, Scotland, UK, 2011. (Paper No. P5.053).
- Hwang M.J., Wright D.A., Kapur A., Holder G.D.** An experimental study of crystallization and crystal growth of methane hydrates from melting ice // *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1990, vol. 8, p. 103–116.
- Hydrophobic fumed silica – AEROSIL® fumed silica.** – URL: <http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/products/hydrophobic-fumed-silica/pages/default.aspx> (дата обращения: 28.01.2016).
- Melnikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M. et al.** Stability at growth of gas hydrate below the ice-hydrate-gas equilibrium line on the P – T phase diagram // *Chem. Eng. Science*, 2010, vol. 65, p. 906–914.
- Podenko L.S., Melnikov V.P., Nesterov A.N. et al.** Building of ice dispersion system stabilized by hydrophobic fumed silica nanoparticles as new material for natural gas hydrate storage // Proc. of the Intern. Conf. on Material Science and Application (ICMSA 2015), Suzhou, China, 2015, p. 300–304.
- Podenko L.S., Nesterov A.N., Drachuk A.O. et al.** Formation of propane hydrates in frozed dry water // *Russian J. Appl. Chemistry*, 2013, vol. 86, No. 10, p. 1509–1514.
- Podenko L.S., Nesterov A.N., Komisarova N.S. et al.** Proton magnetic relaxation in a disperse "dry water" nanosystem // *J. Appl. Spectroscopy*, 2011, vol. 78, No. 2, p. 260–265.
- Provencher S.W.** A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic equations // *Computer Phys. Communications*, 1982, vol. 27, p. 229–242.
- Rehder G., Eckl R., Elfgen M. et al.** Methane hydrate pellet transport using the self-preservation effect: A techno-economic analysis // *Energies*, 2012, vol. 5, No. 7, p. 2499–2523.
- Slichter C.P.** Principles of Magnetic Resonance (3rd ed.) / C.P. Slichter. Series: Springer Series in Solid-State Sciences. Heidelberg, Springer, 1990, vol. 1, 657 p.
- Sloan E.D.** Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed. / E.D. Sloan, C.A. Koh. New York, CRC Press, 2008, 721 p.
- Staykova D.K., Kuhs W.F., Salamatina A.N., Hansen T.J.** Formation of porous gas hydrates from ice powders: diffraction experiments and multistage model // *J. Phys. Chemistry B*, 2003, vol. 107, No. 37, p. 10299–10311.
- Uchida T., Moriwaki M., Takeya S. et al.** Two-step formation of methane–propane mixed gas hydrates in a batch-type reactor // *AIChE J.*, 2004, vol. 50, p. 518–523.
- Wang W., Bray C.L., Adams D.J. et al.** Methane storage in dry water gas hydrates // *J. Amer. Chem. Society*, 2008, vol. 130, No. 35, p. 11608–11609.

Поступила в редакцию
1 марта 2016 г.