

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОГО СТАБИЛИЗАТОРА НА СТРОЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

А.А. Одинаева<sup>1</sup>, Н.С. Молокитина<sup>2</sup>

1 – Тюменский государственный университет, г. Тюмень;

2 – Институт криосферы Земли СО РАН, г. Тюмень

e-mail: [alisse161098@mail.ru](mailto:alisse161098@mail.ru)

### Введение

В настоящее время продолжают оставаться актуальными вопросы развития газогидратных технологий транспорта и хранения газа. Одной из основных проблем, тормозящих развитие газогидратных технологий, является скорость роста газогидратов. В работах ученых [1, 2] было показано, что использование водной микрокапельной системы (так называемой «сухой воды») позволяет значительно увеличить скорость роста газовых гидратов, степень превращения воды в гидрат в сравнении с «объемной водой» или молотым льдом и, кроме этого, позволяет детально исследовать механизмы самоконсервации гидратов природного газа, благодаря устойчивому микрокапельному строению. «Сухая вода» является дисперсной системой, свойства которой в определяющей степени зависят от ее микроструктуры, оценить которую можно, зная размер частиц. Но, как уже отмечалось в работе [3], «сухая вода» является полидисперсной системой, вследствие чего требуется проведение большого количества измерений для получения корректной информации о распределении капель по размерам. В связи с этим практически невозможно автоматизировать процесс получения информации о распределении капель по размерам.

Однако, еще в работе Vinks и Murakami [4] говорилось о недостатках «сухой воды», таких как низкая стабильность водных микрокапельных систем, стабилизированных гидрофобными наночастицами. Позднее в работе [2] исследовался вопрос стабильности водных микрокапельных систем, стабилизированных гидрофобными наночастицами определенных марок. Но общая картина о стабильности водных микрокапельных систем, приготовленных с различными стабилизаторами, остается до конца не ясной.

В данной работе предполагается исследовать стабильность, устойчивость к циклам замерзания-оттаивания водной микрокапельной системы, стабилизированной несколькими стабилизаторами. Сопоставить полученные данные с имеющимися данными по стабильности и кинетики гидратообразования метана для стабилизатора Aerosil R202.

## Экспериментальная часть

Для получения «сухой воды», использовался гидрофобизированный диоксид кремния торговых марок Aerosil R 805, Cab-O-Sil M5, Cab-O-Sil TS-720.

Образцы «сухой воды» готовились с помощью блендера Braun VX 2050. Для этого в блендер заливалась вода, засыпался порошок, и эта смесь перемешивалась при скорости вращения вала блендера 18750 об/мин в течение 60 с. Содержание стабилизатора задавалось равным 5 мас. %.

Размеры микрокапель воды в образцах «сухой воды» определялись с помощью цифрового оптического микроскопа Motic DM 111.

Цикл заморозания-оттаивания включал замораживание образца «сухой воды» при 17 °С в течение 24 часов, затем оттаивание при комнатной температуре. Таких циклов для водной микрокапельной системы с каждым стабилизатором проводилось не менее трех.

Протонные магнитные релаксационные измерения выполнены с использованием импульсного релаксометра Bruker Minispec с резонансной частотой 20 МГц. Измерения проведены при температуре стабилизации магнита релаксометра 40 °С. В эксперименте реализована импульсная последовательность Карра-Парселла-Мейбум-Гилла (CPMG) для определения времени спин-спиновой релаксации ( $T_2$ ). Относительная погрешность определения с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) релаксационных параметров не превышала 7%. Полученные ЯМР релаксационные параметры использовались для расчета среднего размера частиц в водной микрокапельной системе согласно [5].

В качестве гидратообразующего газа использовали метан (99,9 мол. %). Для получения газовых гидратов в реактор загружали примерно 7 г исходного вещества, охлаждали реактор в термостатируемой камере до температуры 0 °С, заправляли метаном до давления приблизительно 4,9 МПа. Практически сразу без индукционного периода наблюдалось заметное снижение давления в реакторе и повышение температуры, свидетельствующее об образовании гидратов.

## Результаты и обсуждение

Для проведения исследования были приготовлены водные микрокапельные системы, стабилизированные гидрофобными нанопорошками Aerosil R 805, Cab-O-Sil M5, Cab-O-Sil TS-720, по методике, описанной в работе [6]. Эти стабилизаторы были выбраны в связи с тем, что, во-первых, они являются гидрофобными (необходимое условие для

получения системы типа «сухая вода»), и, во-вторых, в научных публикациях отсутствует информация о том, как эти стабилизаторы влияют на свойства получаемой «сухой воды» и кинетику образования гидрата метана.

Сразу после приготовления стало очевидно, что порошкообразная водная микрокапельная система получается не со всеми гидрофобными нанопорошками. Так система, приготовленная со стабилизатором Cab-O-Sil M5, имела вид густой плотной пены. В связи с этим из дальнейших исследований этот порошок был исключен. Водные микрокапельные системы, стабилизированные гидрофобными стабилизаторами марок Aerosil R 805, Cab-O-Sil TS-720, подверглись трем циклам заморозания-оттаивания, что выявляет устойчивость водной микрокапельной системы, стабилизированной гидрофобными наночастицами к фазовым переходам. В результате было установлено, что системы, стабилизированные Aerosil R 805, Cab-O-Sil TS-720, расслаивались после первого цикла заморозания-оттаивания, после второго цикла наблюдалось незначительное увеличение объемной воды на дне емкости (рис. 1). Такое же поведение характерно для системы, стабилизированной гидрофобным Aerosil R202, что опубликовано в работе [7].

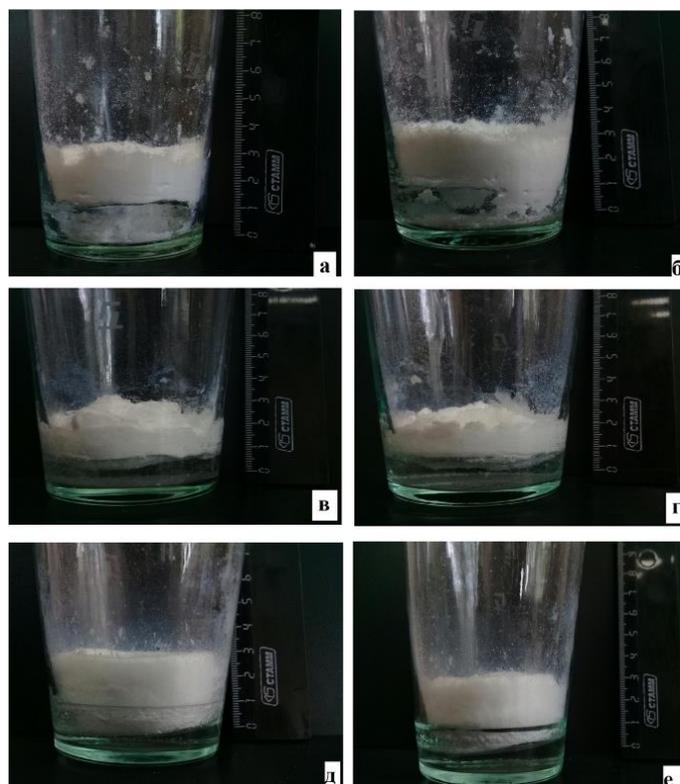


Рис. 1. Водные микрокапельные системы, стабилизированные: Aerosil R202 (а, б), Aerosil R805 (в, г), Cab-O-Sil TS 720 (д, е), после первого (столбец слева) и после второго (столбец справа) циклов заморозания-оттаивания

Как видно на снимках, два цикла заморзания-оттаивания «сухой воды» с содержанием всех стабилизаторов Aerosil R202, Aerosil R 805, Cab-O-Sil TS 720 5 мас. % привели к заметному расслоению «сухой воды». Так на всех трех рисунках отчетливо виден слой объемной воды. Визуально определить, какая из систем более устойчива, не удалось.

В результате проделанной работы очевидно, что водные микрокапельные системы, стабилизированные как Aerosil R202, так и Cab-O-Sil TS 720, расслаиваются после проведения циклов заморзания-оттаивания. Как видно из снимков (см. рис. 1, а, б, д, е), нижний слой образца после цикла заморзания-оттаивания представляет собой объемную воду, верхний слой имеет вид порошка. Чтобы определить, содержится ли вода в верхнем слое образца, методом взвешивания-выпаривания определялось количество воды в верхнем слое образца. На основании проведенных исследований можно заключить, что в Aerosil R 202 было 86% испарившейся воды, а в Cab-O-Sil TS 720 – 81%. Таким образом, можно считать, что система, стабилизированная Cab-O-Sil TS 720, не обладает большей устойчивостью по сравнению с Aerosil R202.

На рис. 2 представлено фото дисперсной системы, приготовленной с пятипроцентным содержанием гидрофобизированного стабилизатора Cab-O-Sil TS 720 (см. рис. 1).

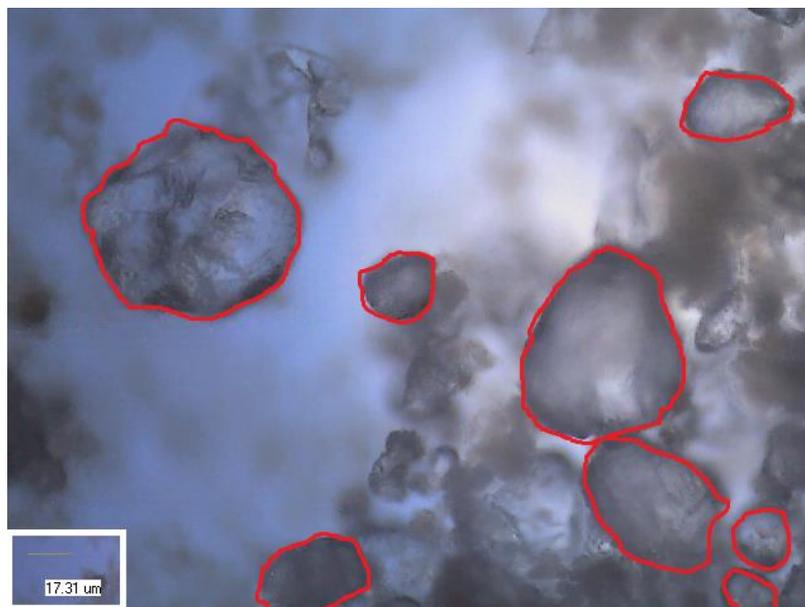


Рис. 2. «Сухая вода» с содержанием гидрофобного стабилизатора Cab-O-Sil TS 720 5 мас. %

Как видно из снимка, представленного на рис. 2, можно заключить, что водная микрокапельная система, стабилизированная Cab-O-Sil TS 720 5 мас. %, является

полидисперсной. Видно, что помимо одиночных капель, размеры которых составляют единицы микрон, имеются крупные агломераты (обозначенными красными линиями на рис. 2), размеры которых могут достигать 40 мкм.

До настоящего момента в ходе проведенных исследований не было выявлено явных преимуществ «сухой воды», приготовленной со стабилизатором Cab-O-Sil TS 720 5 мас.%, по сравнению с известным стабилизатором Aerosil R202.

Далее образец «сухой воды», приготовленной со стабилизатором Cab-O-Sil TS 720 5 мас. %, массой 7 г помещался в реактор высокого давления при комнатной температуре. Далее реактор погружался в термостатируемую камеру. Образец охлаждался так, чтобы вся вода перешла в лед. О том, что произошла кристаллизация воды, судили по данным термопары по экзотермическому пику. Затем реактор нагревался до температуры 0 °С. При этой температуре реактор заправлялся метаном до давления приблизительно 4,9 МПа. После того, как вентиль был перекрыт, наблюдали снижение давления при неизменной температуре, что свидетельствовало о начале процесса гидратообразования. Эксперимент продолжался до тех пор, пока скорость гидратообразования не становилась очень низкой или рост гидрата прекращался полностью, о чем судили по изменению давления в реакторе. Как видно из рис. 3, гидратообразование продолжалось чуть более 20 часов.

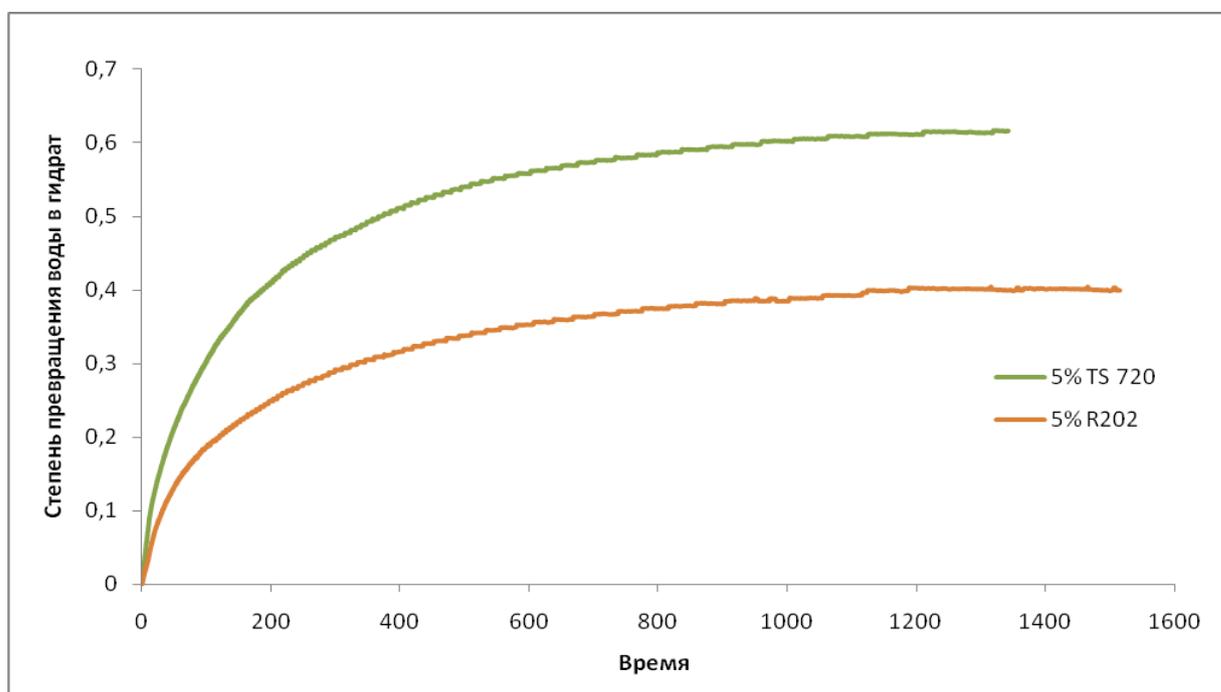


Рис. 3. Степень превращения воды в гидрат метана в «сухой воде», стабилизированной гидрофобными нанопорошками Aerosil R202 и Cab-O-Sil TS 720 при 0 °С

На рис. 3 представлены данные степени превращения воды в гидрат метана в водных микрокапельных системах, стабилизированных Aerosil R202 и Cab-O-Sil TS 720. Видно, что степень превращения воды в гидрат в системе, стабилизированной Cab-O-Sil TS 720, существенно превосходит степень превращения воды в гидрат в системе, стабилизированной Aerosil R202.

Это может объясняться наличием более мелких частиц в водной микрокапельной системе, стабилизированной Cab-O-Sil TS 720, что приводило бы к увеличению поверхности контакта и тем самым к увеличению степени превращения воды в гидрат.

На основании проведенных ЯМР релаксационных измерений был вычислен по методу, предложенному в [5], средний размер капель в «сухой воде», стабилизированной Cab-O-Sil TS 720. Установлено, что размер отдельных капель в системе не превышал 18 мкм, что в свою очередь объясняет высокую степень превращения воды в гидрат метана.

Таким образом, можно сделать вывод, что порошок Cab-O-Sil M5 не может быть использован для получения порошкообразной системы «сухая вода».

Гидрофобный стабилизатор Aerosil R 805 проявил себя наихудшим образом среди Aerosil R202, Aerosil R 805, Cab-O-Sil TS 720 с точки зрения устойчивости к циклам заморозания-оттаивания.

Степень превращения воды в гидрат метана в системе, стабилизированной Cab-O-Sil TS 720, превосходит степень превращения воды в гидрат метана в системе, стабилизированной Aerosil R202, примерно на 20%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang W.X., Bray C.L., Adams D.J., Cooper A.I. Methane storage in dry water gas hydrates // J. Amer. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. No. 35. P. 11608–11609.
2. Поденко Л.С., Драчук А.О., Молокитина Н.С. Устойчивость «сухой воды» к заморозанию/оттаиванию, образованию/ диссоциации газовых гидратов // Криология Земли: XXI век: Материалы международной конференции. 2013. С. 127–128.
3. Поденко Л.С., Кислицын А.А., Комиссарова Н.С., Шаламов В.В. Заморозание воды в дисперсии гидрофобного кремнезема по данным протонной магнитной релаксационной спектроскопии // Вестник ТюмГУ. 2010. № 6. С. 4–11.
4. Binks B.P., Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry wate // Nature Mater. 2006. Vol. 5. P. 865–869.

5. Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Комиссарова Н.С., Шаламов В.В., Решетников А.М., Ларионов Э.Г. Протонная магнитная релаксация в дисперсной наносистеме «сухая вода» // Журнал прикладной спектроскопии. 2011. Т. 78, № 2. С. 282–287.

6. Molokitina N.S., Podenko L.S., Nesterov A.N., Reshetnikov A.M., Drachuk A.O., Melnikov V.P., Manakov A.Y. Dissociation mechanisms at temperatures below the ice melting point for gas hydrates formed from «dry water» // Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Gas Hydrates (ICGH) Beijing, China. 28 July–2 August 2014.

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