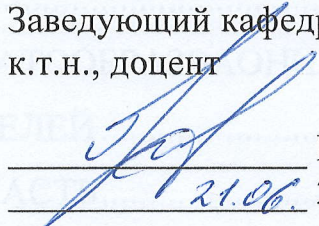


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Кафедра прикладной и технической физики

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Заведующий кафедрой
к.т.н., доцент


Б.В. Григорьев
21.06. 2023 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистерская диссертация

ГИДРОГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ МНОГОКРАТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ
ГИДРАТОВ МЕТАНА

16.04.01 Техническая физика
Магистерская программа «Физика недр»

Выполнил работу
студент 2 курса
очной формы обучения



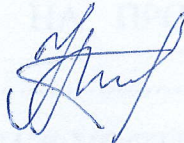
Кибкало Александр Андреевич

Руководитель
к.ф.-м.н.



Драчук Андрей Олегович

Консультант
к.т.н., и.о. директора
ИКЗ ТюмНЦ СО РАН



Молокитина Надежда Сергеевна

Рецензент
к.ф.-м.н., доцент,
доцент Академического
департамента (УИОТ)
ТюмГУ



Ширшова Альбина Вольфовна

Тюмень
2023 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1. ПРОБЛЕМЫ ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА.....	7
1.2. ТРАНСПОРТИРОВКА ГАЗА В ТВЕРДОЙ ГИДРАТНОЙ ФОРМЕ	7
1.3. СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ И СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ ВОДЫ В ГИДРАТ	9
1.4. МНОГОКРАТНЫЕ ЦИКЛЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ	10
1.5. СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ	13
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	17
2.1. МАТЕРИАЛЫ	17
2.1. МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА	19
2.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ	19
2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА	21
2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ. ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	23
2.5. ОБРАБОТКА ДАННЫХ	24
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	28
3.1 ПРОВЕДЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ.....	28
3.2. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПОРОШКОВЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ	28
3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОРОШКОВЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ В МНОГОКРАТНЫХ ЦИКЛАХ ОБРАЗОВАНИЯ/ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТОВ МЕТАНА.....	31
3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРОВ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА	33
3.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕНИЯ СИСТЕМЫ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА	37

3.6. СРАВНЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ С ИЗВЕСТНЫМИ СИСТЕМАМИ, ПРЕДЛАГАЕМЫМИ ДЛЯ МНОГОКРАТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ	39
3.7. ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ САМОКОНСЕРВАЦИИ	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	43
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	47

ВВЕДЕНИЕ

Для транспортировки и хранения природного газа на настоящий момент времени используются следующие технологии хранения: трубопроводная, перевозка газа в сжиженном, компримированном или адсорбированном состояниях. Применение данных методов транспортировки осложнено высоким потреблением энергии, необходимостью использования дорогостоящих реагентов, ограничениями в расстоянии, взрывоопасностью и другими экономическими факторами. Газогидратные технологии транспортировки и хранения природных газов считаются альтернативой существующим технологиям по причине более выгодных экономических условий хранения и транспортировки. Кроме того, одним из наиболее ценных свойств газовых гидратов считается высокое удельное газосодержание, благодаря которому в 1 м³ газового гидрата может содержаться до 170-180 м³ газа при нормальных условиях.

Газовые гидраты – это кристаллические нестехиометрические соединения включения, состоящие из молекул воды и газа, образующиеся при низких температурах и высоких давлениях. Однако, промышленное применение газогидратных технологий сдерживается по причине низкой скорости и невысокой степени конверсии воды в гидрат. Кроме того, среды, предлагаемые для хранения и транспортировки газов, должны также иметь высокую стабильность и воспроизводимость при применении в многократных циклах образования/диссоциации гидрата, то есть образовывать гидраты повторно в одной системе без снижения степени конверсии воды в гидрат и скорости роста гидрата. Это необходимо для многократного использования среды для транспортировки гидратов природного газа с высокой скоростью и степенью конверсии воды в гидрат в целях сокращения экономических затрат на производство самой системы.

В последнее время, учеными были проведены исследования, направленные на поиск и получение систем, перспективных для многократного использования в циклах образования/диссоциации гидратов природных газов. Среди этих

систем можно выделить микрокапельные системы, стабилизированные гидрофобными наночастицами, такие как «сухая вода», «сухой гель», «желированные сухие растворы». Кроме того, исследовалась возможность применения систем на основе порошковых криогелей. Также можно выделить работы, в которых проводились исследования возможности многократного использования систем на основе гидрогелевых частиц.

Целью данной работы являлась разработка новой системы гидратообразования на основе гидрогелей для транспортировки и хранения газа в твердой гидратной форме, перспективной для использования в многократных циклах образования и диссоциации гидрата метана. Исследование проводилось методом физико-химического анализа, основанного на измерениях давление-объем-температура в изохорных условиях.

Первой задачей данной работы являлось исследование компонентного состава гидрогелевых систем (соотношение Гидрогель:Вода:Наночастицы) на процесс образования газовых гидратов, а также на конечные степени конверсии воды в гидрат. Во время выполнения работы использовались гидрогелевые частицы, гидрофобизированные пирогенные наночастицы кремнезема, дистиллированная вода, смешанные в различных соотношениях.

Второй задачей работы являлось исследование стабильности порошковых гидрогелевых систем в многократных циклах образования и диссоциации гидрата метана. Термоциклирование происходило в изохорных условиях. Во время выполнения работы проводилось до пяти циклов образования/диссоциации газовых гидратов.

Третьей задачей работы являлось исследование влияние размера гидрогелевых частиц на эффективность образования гидратов метана и стабильность систем в многократных циклах образования и диссоциации газовых гидратов. Во время выполнения работы проводилось сравнение систем с различными размерами частиц.

Четвертой задачей работы являлось определение влияния добавления различных компонентов насыщения в порошковые гидрогелевые системы на

эффективность образования гидратов метана и стабильность систем в многократных циклах образования и диссоциации газовых гидратов. Во время выполнения работы проводилось сравнение систем с различными компонентами насыщения гидрогелевых частиц, такими как дистиллированная вода, поливиниловый спирт.

Пятой задачей работы являлось определение влияния добавления гидрофобных наночастиц в порошковые гидрогелевые системы на процесс диссоциации гидратов метана, образованных в порошковых гидрогелевых системах, при отрицательных температурах.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ПРОБЛЕМЫ ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В настоящее время существуют несколько основных способов транспортировки и хранения природного газа: транспортировка с помощью газопроводов, транспортировка и хранение сжиженного природного газа при высоком давлении, транспортировка и хранение адсорбированного природного газа. Однако, данные методы имеют наряду с достоинствами и определенные технические и экономические недостатки. Так, транспортировка с помощью сжиженного природного газа требует поддерживать низкую температуру (111 К). Недостатками транспортировки сжиженного природного газа является повышенная опасность ввиду высокого давления в сосудах для транспортировки газа в данной форме. Также негативным фактором транспортировки сжиженного природного газа является низкая вместимость объема газа в объеме среды для транспортировки. Адсорбционные методы транспортировки, несмотря на низкое давление транспортировки (6,5 МПа) и низкий вес обладают слабой механической стабильностью. Кроме того, адсорбенты, используемые в данной технологии, быстро загрязняются [A Review of Solidified Natural Gas...].

1.2. ТРАНСПОРТИРОВКА ГАЗА В ТВЕРДОЙ ГИДРАТНОЙ ФОРМЕ

В настоящее время, технология транспортировки газа в твердой гидратной форме считается перспективной по причине возможности реализовывать транспорт и хранение газа при атмосферном давлении и отрицательной температуре около 253 К. [Evaluation and analysis method for natural gas...; J.S. Gudmundsson, M. Parlactuna, A. Khokhar] Данный способ осуществления транспорта газа можно считать экономически выгодным при использовании для транспортировки газа на расстояния до 2000 километров [Сравнительные экономические характеристики...].

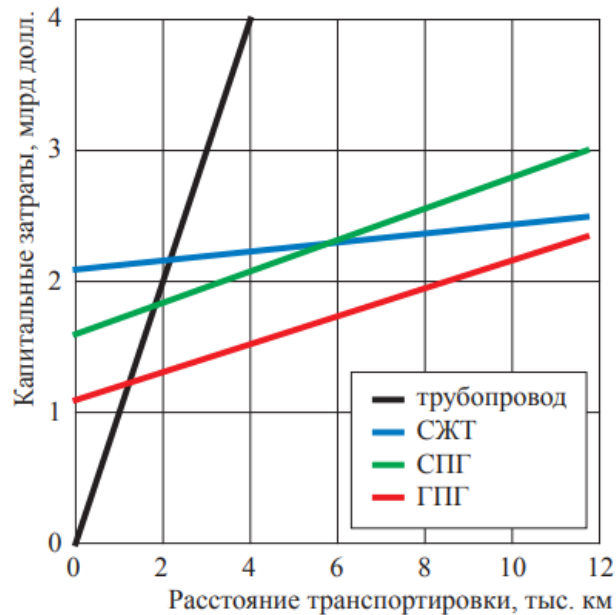


Рис.1.1 Затраты на транспортировку природного газа различными методами
[Сравнительные экономические характеристики...]

Транспортировка газа в твердой форме может быть использована для освоения малых и средних месторождений, расположенных вдали от действующих газопроводов, для которых использование трубопроводной транспортировки является невыгодным, по причине высоких затрат на проведение и обслуживание трубопровода. Согласно расчетам, приведенным в статье Gudmussen and Borehang, капитальные затраты на транспортировку газа в твердой гидратной форме на 48 процентов ниже, чем стоимость транспортировки газа в сжиженной форме [J.S. Gudmundsson, A. Borrehang] Также транспортировка газа этим способом считается более экологичной. [A Review of Solidified Natural Gas...]

Газовые гидраты – это нестехиометрические соединения включения, образующиеся посредством заключения молекул газа в кристаллической решетке, так называемом клатрате, образованном молекулами воды. Молекулы газа также называют «гостями» а молекулы воды – «хозяевами». Газовые гидраты образуются при высоких давлениях и низких температурах. Согласно исследованиям, один объем газового гидрата может включать в себя до 160-180 объемов газа [E.D. Sloan] в зависимости от условий. По этой причине,

газогидратные технологии считаются перспективными для транспортировки и хранения газа. Однако, развитие газогидратных технологий сдерживают проблемы, связанные с низкой скоростью образования газовых гидратов и низким количеством поглощаемого при гидратообразовании газа. В настоящее время учеными по всему миру проводятся исследования, направленные на увеличение скорости роста гидратов природных газов.

1.3. СПОСОБЫ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ И СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ ВОДЫ В ГИДРАТ

Рост гидратов природных газов – это поверхностный процесс, происходящий на границе раздела фаз жидкость-газ. Одним из возможных и используемых подходов по увеличению скорости роста гидрата является увеличение площади поверхности контакта среда гидратообразования-газ. Способы промотирования гидратообразования можно разделить на механические и немеханические. Кроме того, выделяют кинетические и термодинамические [Y. Sowjanya, P.S. Prasad] промотеры гидратообразования.

К механическим способам можно отнести методы, основанные на применении перемешивающих устройств [State of the Art and Prospects...], разбрызгивающих устройств [W.F. Kuhs, D.K. Staykova, A.N. Salamatin; Hydrate formation using...], барботировании газа через жидкую фазу [Study on the kinetics...]. Недостатком механических методов является необходимость использования перемешивающего и иного оборудования, увеличивающего стоимость установок для образования гидратов. К немеханическим методам относится использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) [Role of surfactants...; О.Б. Кутергин, В.П. Мельников, А.Н. Нестеров.; Y. Zhong and R.E. Rogers; Efficient promotion of methane hydrate...], полимеров [U. Karaaslan and M. Parlaktuna], растворов солей [A. H. Mohammadi, W. Afzal, D. Richon] и другие.

Также увеличения площади поверхности контакта можно добиться путем использования дисперсных сред. К таким системам можно отнести применение дисперсных замороженных растворов [Production of Methane Hydrates...;

Experimental study on the methane hydrate...], различных пористых сред [A. Nambiar, P. Babu, P. Linga; Research progress on influence...; D. Saha and S. Deng] дисперсного льда [X. Wang, A.J. Schultz, Y. Halpern; L.A. Stern, S.H. Kirby, W.B. Durham], «сухой воды» и аналогичных микрокапельных систем, стабилизированных гидрофобными наночастицами.

Однако, среды, предлагаемые для использования в качестве среды образования газовых гидратов для транспортировки газов, должны также иметь возможность многократного применения в циклах образования-диссоциации гидрата без снижения эффективности, то есть степени конверсии воды в гидрат и скорость роста гидрата. Это необходимо для многократного использования среды для транспортировки гидратов метана с высокой скоростью и степенью конверсии воды в гидрат в целях сокращения экономических затрат на производство самой системы. В последнее время, учеными было проведено несколько исследований, направленных на поиск и получение систем, перспективных для многократного использования в циклах образования/разложения гидратов природных газов.

1.4. МНОГОКРАТНЫЕ ЦИКЛЫ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

Исследования Wang et al. показали эффективность применения дисперсных систем таких как «сухой воды» для получения гидратов метана и углекислого газа. Авторы показали, что при использовании водной микрокапельной системы, стабилизированной гидрофобными наночастицами, достигается высокая скорость роста и степень конверсии воды в гидрат.

Высокая скорость роста гидрата в «сухой воде» объяснялась существенным увеличением поверхности контакта вода-газ по сравнению с объемной водой. При применении данной системы была показана более высокая скорость образования гидратов, чем в молотом льду, однако данная система показала себя неустойчивой в многократных циклах образования/диссоциации гидратов природных газов и замораживания/оттаивания. Так было показано, что фазовые переходы нарушают однородность системы и приводят к расслоению.

Степень конверсии воды в гидрат метана, образованного из системы «сухая вода» с содержанием гидрофобных наночастиц порядка 5 мас.%, после проведения трех циклов образования/диссоциации снизилась примерно на 40 процентов [Methane storage in dry water...].

Для стабилизации водных дисперсных систем, таких как «сухая вода», учеными была предложена замена воды на гели [Gas storage in “dry water” and “dry gel“...]. За счет увеличения вязкости удалось повысить стабильность систем. При проведении многократных циклов образования/диссоциации гидратов метана и циклов замораживания/оттаивания систем типа «сухой гель» было установлено, что система «сухой гель» обладает большей устойчивостью к фазовым переходам и сохраняет большую однородность после нескольких циклов образования/диссоциации гидратов природных газов, чем «сухая вода». Однако, степень конверсии воды в гидрат в экспериментах с «сухим гелем» была значительно ниже, чем при образовании гидрата метана в «сухой воде».

Высокую устойчивость при проведении многократных циклов образования и диссоциации гидратов показала система порошковый криогель поливинилового спирта (ПВС) PPVACG [Multiple methane hydrate formation...]. Данная система зарекомендовала себя как способная сохранять устойчивость в многократных циклах образования/диссоциации гидратов метана. Для порошковых криогелей снижение степени конверсии воды в гидрат составило не более 12 % после проведения 9 циклов образования/диссоциации гидратов метана. Недостатком данной системы является сложность процедуры приготовления, включающей приготовление раствора ПВС на водяной бане, замораживание раствора ПВС, измельчение замороженного раствора ПВС в присутствии гидрофобных наночастиц, оттаивание полученной порошковой системы со скоростью 2 градуса в час для формирования полимерной криогелевой структуры, затем формирование гидрата метана.

В качестве среды для многократного использования в циклах образования/диссоциации гидрата также исследовались «желированные сухие растворы» (gelatinous dry solutions). Их получали путем растворения желатиновой

камеди воде для формирования густого геля. Затем гель смешивался с частицами ПАВ (в данной работе использовался SDS как наиболее изученный) и наночастицами диоксида кремния в блендере со скоростью порядка 20000 оборотом в минуту в течение 30-60 секунд. Снижение степени конверсии воды в гидрат, образованного из системы «gelatinous dry solutions», составило около 25% после девяти циклов, что можно наблюдать на приведенном на рисунке 1.2 графике [Multi-cycle methane hydrate formation...].

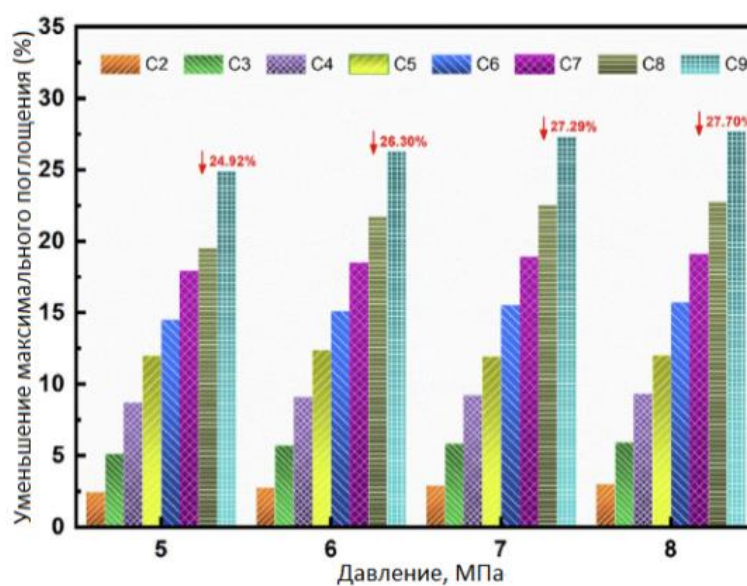


Рис. 1.2 Гистограммы уменьшения количества поглощаемого газа в 9 циклах при различных давлениях [Multi-cycle methane hydrate formation...]

При исследовании кинетики гидратообразования в данной системе, можно отметить, что после трех циклов эффективность гидратообразования упала на 10 %. Также стоит отметить, что ПАВ додецилсульфат натрия (SDS), который используется при приготовлении данной системы, является токсичным веществом, использование которого является запрещенным в промышленности из-за неудовлетворительных его экологических характеристик. Известно, что в настоящее время наиболее жесткими требованиями, предъявляемыми компаниями, которые занимаются охраной окружающей среды, является биodeградация веществ, которая должна быть не ниже 20% по определенным тестам. В связи с ужесточением природоохранного законодательства

крупнейшие нефтяные компании озабочены разработкой и внедрением новых биоразлагаемых промоторов и ингибиторов гидратообразования.

1.5. СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ

Научными коллективами проводились исследования, направленные на изучение возможности использования сред на основе гидрогеля для транспортировки газа в твердой гидратной форме для многократного использования в циклах образования/диссоциации гидратов метана.

Гидрогели – это трехмерные сшитые гидрофильные полимеры на основе макромолекул, обладающие способностью к равновесному и обратимому набуханию в воде или водных растворах благодаря наличию порового пространства.

Первые гидрогели биомедицинского назначения были получены в 1955 году на основе 2-гидроксиэтилметакрилата Лим и Вихтерле [F. Lim and A. M. Sun]. Позднее Яаннас с коллегами модифицировали такие гидрогели природными веществами (коллаген и акулий хрящ) с целью создания повязок для оптимального лечения ожогов [I.V. Yannas, E. Lee, D.P. Orgill].

Гидрогели получают различными способами в зависимости от областей применения, и большинство гидрогелей можно получить с помощью радикальной сополимеризации, привитой сополимеризации, фронтальной сополимеризации, сшивания и ионизирующего излучения. Обычно методы получения гидрогелей можно разделить на физическое сшивание и химическое сшивание [Assessment of green approaches for the synthesis].

Физически сшитые гидрогели основаны на физических силах, таких как электростатическое взаимодействие, водородные связи, без использования сшивающего агента. При использовании физической сшивки, гидрогели могут быть преобразованы в растворы под действием внешнего воздействия, например ультразвука или нагревания. Физическая сшивка потребляет большее количество энергии, нестабильна и обратима.

Химическая сшивка позволяет гидрогелям сохранять структурную стабильность благодаря ковалентным связям между полимерными цепочками.

Гидрогели могут быть также классифицированы следующим образом: аморфные, полукристаллические, водородно-связанные; ионные (заряженные) или нейтральные; синтетические и натуральные [Synthesis of chemically cross-linked...; Physicochemical, foundations and structural...].

Применение гидрогелей возможно в качестве среды, используемой для поглощения воды или растворов, промотирующих гидратообразование [Reversible hydrogen storage...; Q. Wu, Q. Zhang, B. Zhang;). Promoted methane hydrate formation...]. Также гидрогелевые частицы могут использоваться в качестве основы («каркаса») для частиц «сухой воды» во время процесса гидратообразования, что приводит к увеличению стабильности системы в многократных циклах образования-диссоциации гидрата [Reversible methane storage...; An investigation on repeated methane...; Polymeric superabsorbent hydrogel-based...]. Также проводились исследования, в которых гидрогелевые системы применялись для ингибирования процесса образования гидрата [Preventing gas hydrate agglomeration...].

В результате наличия упругой сети, вода эффективно заполняет внутрипоровое пространство полимерных гидрогелей. Соответственно, гидрогель легко изменяет свои размеры и форму в ответ на воздействие окружающей среды, и это является одной из его основных характеристик. [B. Zavan, R. Cortivo, G. Abatangelo] Количество воды в полимерной матрице может составлять от 20 до 99 масс. % [V. Kudela]. Гидрогели, содержащие более 95% воды, называют суперабсорбентами.

Команда исследователей во главе с Ding провели исследование с целью определить возможность применения гидрогелей на основе полигидроксиэтилметаакрилата (pHEMA) для многократного получения гидратов метана. В работе исследовалась смесь гидрогелевых частиц с «сухой водой» как система для использования в многократных циклах образования и диссоциации гидрата (Таблица 1). Была показана высокая эффективность данных систем, однако при применении систем на основе полигидроксиэтилметаакрилата, с размерами частиц гидрогеля меньше 100 мкм,

эффективность поглощения газа в третьем цикле снизилась на 19 % по сравнению с первым циклом. При использовании системы на основе PHEMA-co-MAA эффективность поглощения газа уменьшилась на 15 % по сравнению с первым циклом для размера частиц гидрогеля меньше 100 мкм. [Reversible methane storage...]

Таблица 1

Отношение объема поглощенного газа к массе гидрата [Reversible methane storage...]

Система	Поглощение газа, см ³ /г		
	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
DW+PHEMA	154	145	125
DW+PHEMA-co-MAA	141	126	121

Также проводились исследования образования гидрата метана в повторяющихся циклах с гидрогелями на основе полигидроксиэтилметаакрилата и полиизопропилакриламида, в смеси с наночастицами кремнезема R630 [An investigation on repeated methane...]. Однако, в исследовании Shi et al., при использовании гидрогелевой системы на основе полигидроксиэтилметаакрилата эффективность поглощения газа в третьем цикле снижалась на 31-41 % по сравнению с первым циклом. Для гидрогелевой системы на основе полиизопропилакриламида эффективность поглощения газа в третьем цикле снижалась на 30 % (Таблица 2).

Таблица 2

Отношение объема поглощенного газа к массе гидрата [An investigation on repeated methane...]

Гидрогелевые частицы	Поглощение газа, см ³ /г		
	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
PHEMA	206	185	121
PNIPAAm	194	159	134

В данной работе был использован гидрогель на основе полиакрилата калия, являющегося суперабсорбентом. Гидрогели на данной основе являются биологически безопасными и используются в сельском хозяйстве [Effect of the Super Absorbent Polymer Stockosorb...]

В данной работе будут изучены новые порошковые гидрогелевые системы на основе полиакрилата калия и возможность их многократного использования для получения гидратов метана. Будет изучено влияние компонентного состава системы на процесс гидратообразования, а также на способность системы сохранять стабильность в многократных циклах образования и диссоциации газовых гидратов. Будет рассмотрено влияние размера гидрогелевых частиц на процесс образования гидрата метана и стабильность системы в многократных циклах образования/диссоциации гидратов метана. Будет исследовано влияние компонентов насыщения гидрогелевых систем на процесс гидратообразования и способность системы сохранять стабильность в многократных циклах образования и диссоциации газовых гидратов. Будет изучено влияние различных концентраций гидрофобных наночастиц в порошковых гидрогелевых системах на диссоциацию гидратов метана при отрицательных температурах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. МАТЕРИАЛЫ

Во время проведения исследования использовался метан чистотой 99,9 %. Также использовались наночастицы гидрофобного кремнезема марки AEROSIL R202 (Evonik Industries AG, Германия). Средний размер наночастиц составляет 14 нм. Кроме того, использовались поливиниловый спирт (ПВС) марки VF-14 (Chang Chung Petrochemical co., Тайвань), гидрогель марки Stockosorb 660 (Evonik Industries AG, Германия). Во время проведения исследования использовался гидрогель Stockosorb 660 марки Micro. Размер гидрогелевых частиц при этом находился в диапазоне 140-800 мкм. В экспериментах, направленных на изучение влияния размера гидрогелевых частиц на процесс образования газового гидрата, проводилось измельчение сухих частиц гидрогеля посредством химического измельчителя ENERGY EN-106. Фракция полученных после измельчения частиц составляла 60-400 мкм. Диапазон фракции гидрогелевых частиц определялся путем просеивания через систему аналитических сит. Изображение системы аналитических сит представлено на рисунке 2.1. Изображение сухих и насыщенных гидрогелевых частиц изображено на рисунке 2.2. На рисунке 2.3 представлена сканирующая электронная микроскопия гидрогелевых частиц.



Рис. 2.1. Система аналитических сит

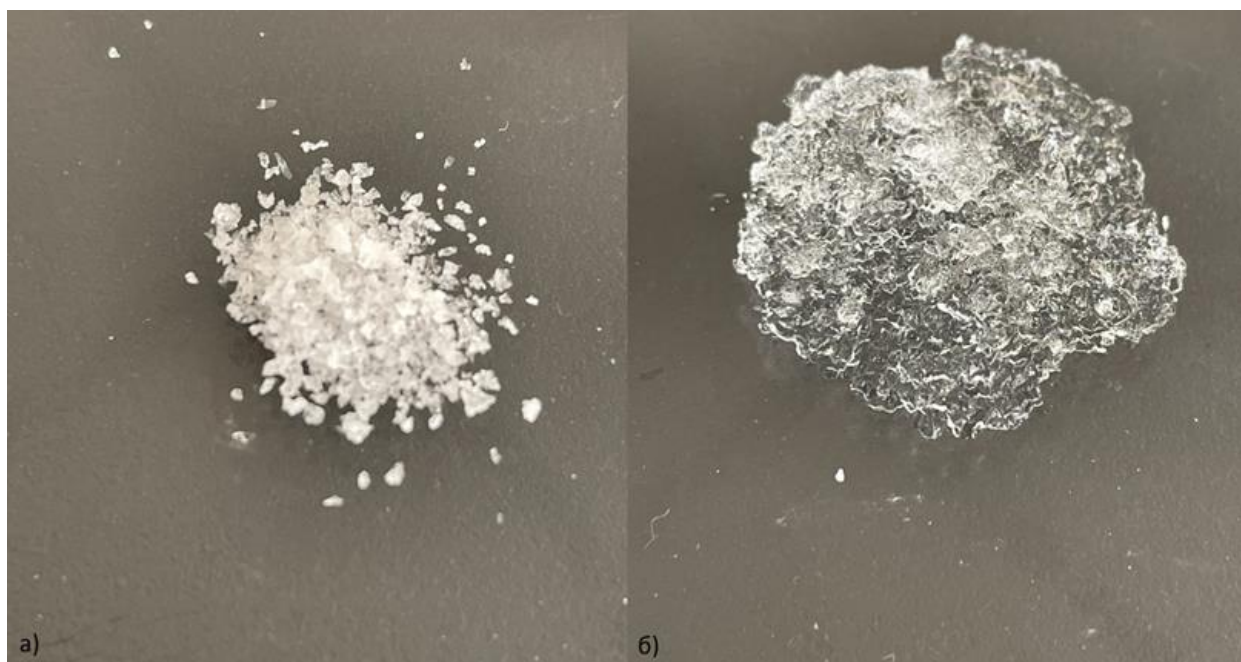


Рис. 2.2. Изображения сухих (а) и насыщенных (б) гидрогелевых частиц

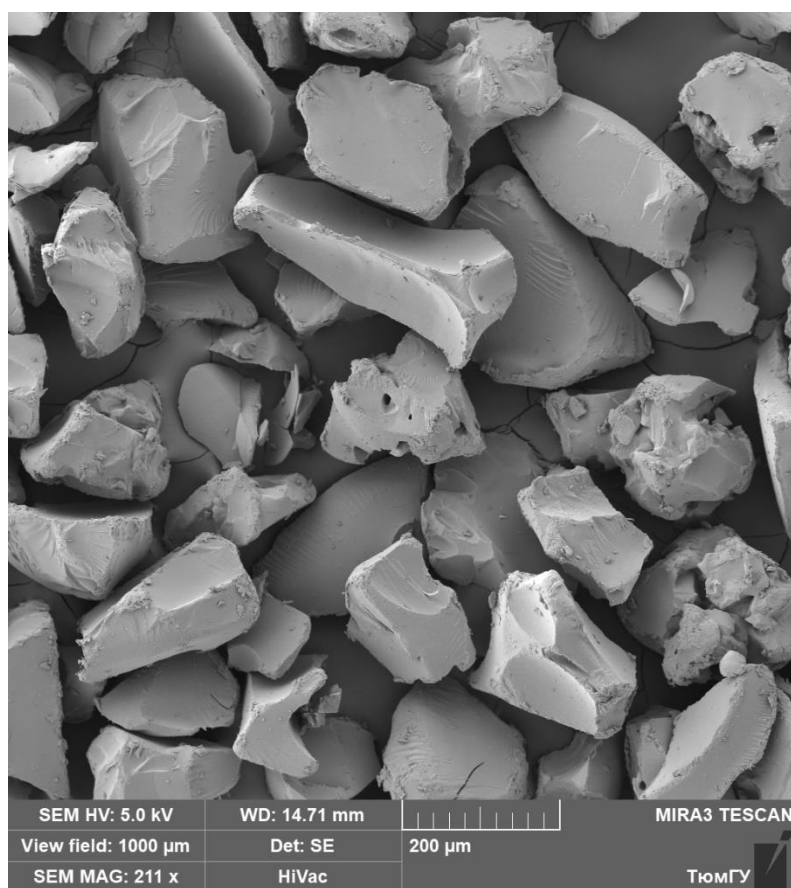


Рис. 2.3 Сканирующая электронная микроскопия сухих гидрогелевых частиц

2.1. МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Приготовление водного раствора поливинилового спирта происходило на водяной бане (Stegler ТБ-4А). Раствор с необходимой концентрацией ПВС нагревали до температуры 343-353 К до полного растворения порошка ПВС в воде. В процессе нагревания, раствор непрерывно перемешивался с помощью лабораторной мешалки (Stegler MV-6D). Данное оборудование представлено на рисунке 2.4. После приготовления, раствор охлаждали до комнатной температуры и использовали для насыщения частиц гидрогеля в процессе приготовления сред гидратообразования.



Рис. 2.4. Водяная баня и лабораторная мешалка

2.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ

Для приготовления сред, используемых в экспериментах, сухой порошок гидрогеля заливался водным раствором ПВС или водой в определенных соотношениях. После полного впитывания жидкости происходил процесс перемешивания налитых частиц гидрогеля с гидрофобными наночастицами. Перемешивание производилось с помощью бытового блендера марки KITFORT КТ-1383 со скоростью 20000 оборотов в минуту в течение 60 секунд. После

перемешивания, происходил отбор образца массой 7 грамм с помощью весов (Vibra AJ-620CE). Образец помещался в реактор высокого давления. Используемые во время проведения исследования системы гидратообразования представлены в таблице 3. Полученное с помощью оптического микроскопа изображение гидрогелевой частицы, окруженной гидрофобными наночастицами диоксида кремния представлено на рисунке 2.5.

Таблица 3

Исследуемые системы гидратообразования

№	Компонентный состав систем	Соотношение компонентов
1	Гидрогель:Вода:Наночастицы (HG:W:NP)	1:20:1
2	Гидрогель:Вода:Наночастицы (HG:W:NP)	1:20:1,2
3	Гидрогель:Вода:Наночастицы (HG:W:NP)	1:20:1,5
4	Гидрогель:Вода:Наночастицы (HG:W:NP)	1:20:2
5	Гидрогель(60-400мкм):Вода:Наночастицы (HG(60-400мкм):W:NP)	1:20:1,5
6	Гидрогель(60-400мкм):Вода:Наночастицы (HG(60-400мкм):W:NP)	1:20:2
7	Гидрогель(60-400мкм):ПВС:Наночастицы (HG(60-400мкм):PVA:NP)	1:20:1,5

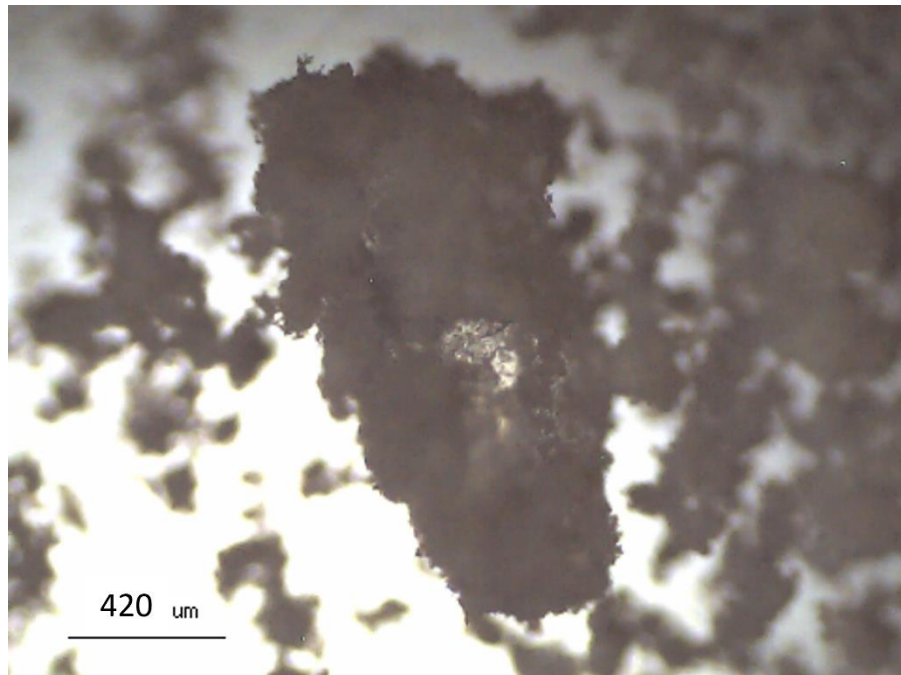


Рис. 2.5. Оптическая микроскопия порошковых гидрогелевых систем: HG:W:NP (1:20:2)

2.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для проведения экспериментов, направленных на возможность многократного использования исследуемых систем в циклах образования\диссоциации гидратов метана, использовалась установка, схема которой представлена на рисунке 2.6. Экспериментальная установка состоит из криостата марки «КРИО ВТ-06», реактора высокого давления, баллона со сжатым газом, блока обработки информации и ПК. Ванна криостата заполнена водным раствором пропиленгликоля. Реактор высокого давления изготовлен из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, объемом 50 см³. Гидратообразование происходило в реакторе без перемешивания. Реактор оборудован датчиками температуры с шагом измерения 0,1 градус и манометром модели «ДМ5002М» с шагом измерения 0,1 Па и погрешностью около 0,15% от полной шкалы измерения. Реактор способен выдерживать давление до 150 атмосфер. Данные, полученные в ходе проведения экспериментов, обрабатывались блоком обработки информации и записывались на ПК с интервалом в 1 секунду.

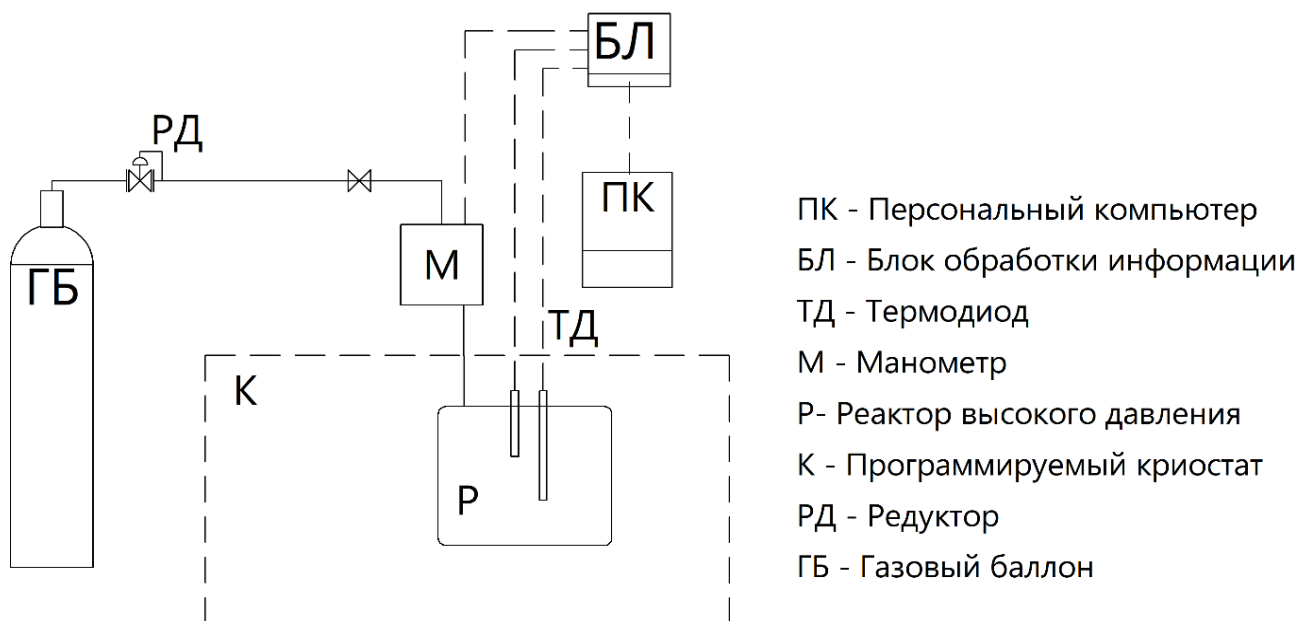


Рис. 2.6. Схема экспериментальной установки

Реактор высокого давления изображен на рисунке 2.7. Экспериментальная установка в ходе проведения экспериментов представлена на рисунке 2.8.

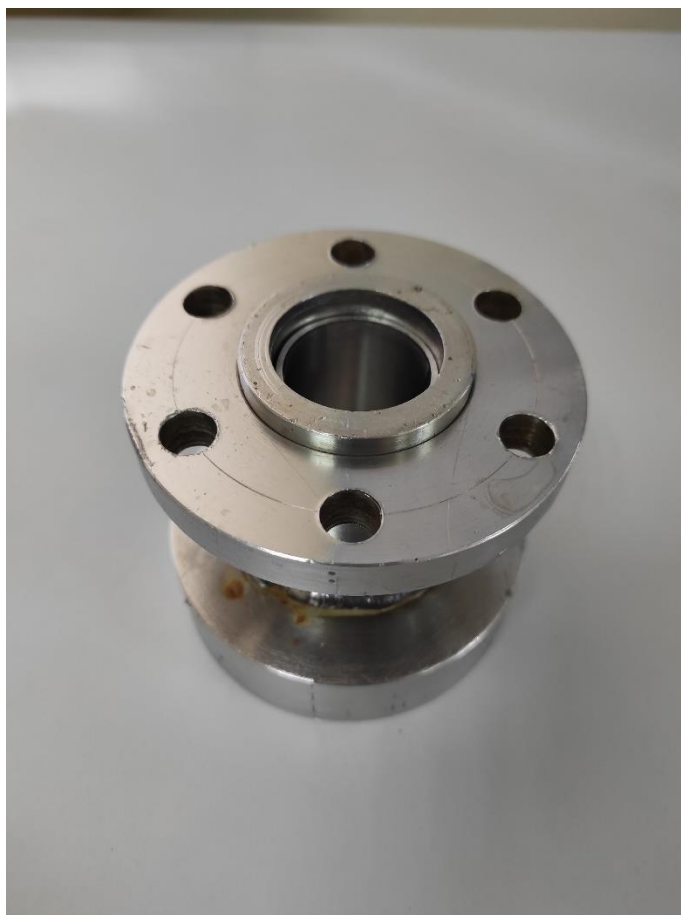


Рис. 2.7. Реактор высокого давления объемом 50 см^3



Рис. 2.8. Лабораторная установка в процессе проведения эксперимента

2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ. ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование процесса образования и диссоциации гидратов метана проводилось в изохорных условиях. В данных условиях на образование гидрата метана указывает падение давления внутри реактора. Это происходит по причине поглощения газа при образовании гидрата метана. Возрастание давления в реакторе, соответственно, является причиной разложения гидрата и выделения газа [E.D. Sloan, C.A. Koh].

Образец массой 7 грамм помещался в реактор, после чего реактор высокого давления герметично закрывался. Затем следовала продувка реактора метаном, необходимая для того, чтобы во внутреннем пространстве реактора отсутствовал воздух и присутствовал только метан. После завершения продувки, в реактор нагнеталось необходимое для проведения эксперимента давление. После этого реактор помещался в ванну программируемого криостата с установленной температурой 293,15 К. Реактор выдерживался при данной температуре в течение получаса до достижения равновесия в системе. После этого следовало начало выполнения температурной программы, задаваемой на криостате. Изображение кривой зависимости давления от времени температуры во время проведения циклов образования/диссоциации гидратов показано на рисунке 2.9.

Этапы циклов образования/диссоциации гидрата:

1. Понижение температуры до 273,15 К со скоростью 20 градусов в час.
2. Поддержание температуры 273,15 К в течение 15 часов.
3. Нагрев до 293,15 К со скоростью 60 градусов в час.
4. Поддержание температуры в 293,15 К в течение 5 часов.
5. Начало нового цикла. Повтор программы с первого пункта.

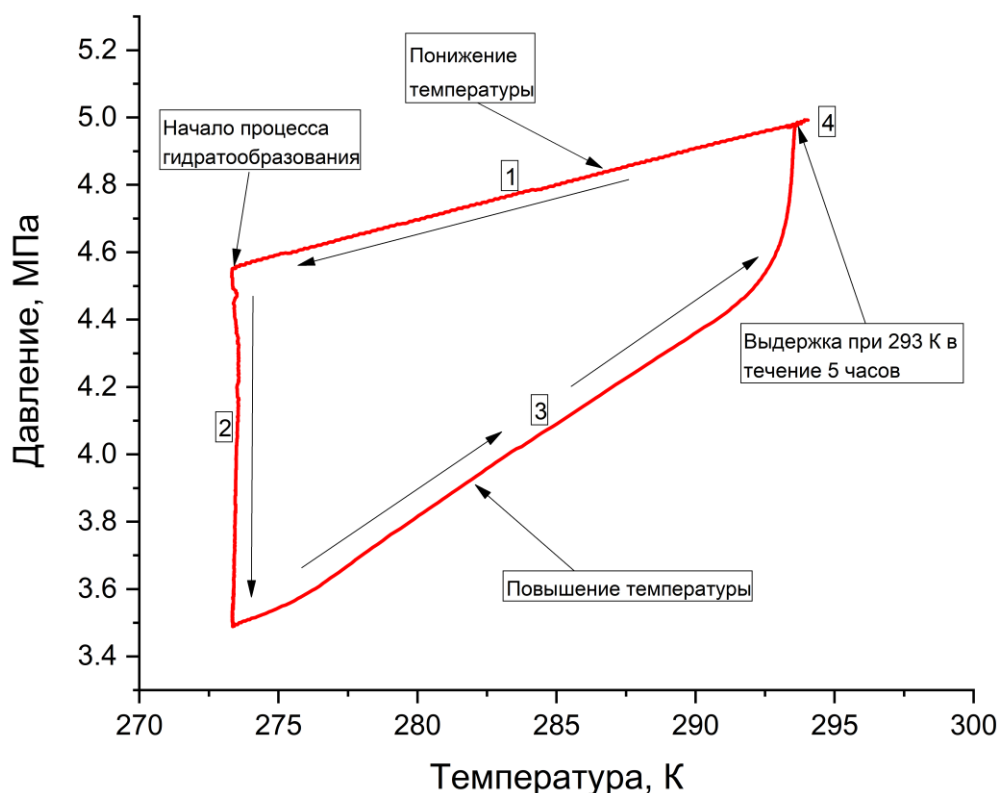


Рис. 2.9. Кривая зависимости давления от температуры во время проведения циклов образования/диссоциации гидратов метана

По завершению процесса эксперимента, данные, полученные в ходе проведения эксперимента и записанные на персональный компьютер, обрабатывались в программе Excel.

2.5. ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Степень конверсии воды в гидрат называется отношением массы воды, перешедшей в гидрат, к массе воды, изначально содержащейся в образце. Степень превращения обозначается литерой α и рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{6,0 * M_{H_2O} * \Delta m^i}{M_{CH_4} * m_0} \quad (2.1)$$

где m_0 – исходная масса воды в образце,

Δm^i – масса газа, поглощенного водой при образовании гидрата

Масса газа, поглощенного водой, находится по формуле:

$$\begin{aligned}\Delta m^i &= m_{\Gamma}^0 - m_{\Gamma}^i = \rho_{\Gamma}^0 * V_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i * V_{\Gamma}^i = \rho_{\Gamma}^0 * V_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i * (V_{\Gamma}^0 - \Delta V^i) \\ &= (\rho_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i) * V_{\Gamma}^0 + \Delta V^i * \rho_{\Gamma}^i\end{aligned}\quad (2.2)$$

где $m_{\Gamma}^0, m_{\Gamma}^i$ – масса метана в реакторе,

$V_{\Gamma}^0, V_{\Gamma}^i$ – объем метана в реакторе,

$\rho_{\Gamma}^0, \rho_{\Gamma}^i$ – плотность метана в реакторе,

ΔV^i – изменение объема образца.

Индекс 0 обозначает начальный момент времени после заправки реактора газом. Индекс i обозначает текущий момент времени (момент времени на момент снятия показаний)

Изменение объема образца ΔV^i в момент времени t_i определяется как разность объема гидрата и разность перешедшей в гидрат воды:

$$\Delta V^i = V_{\text{гидр}}^i - V_{\text{вод}}^i = \frac{W_{\text{гид}}^i}{\rho_{\text{гид}}} - \frac{n * M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CH}_4}} * \Delta m_i \quad (2.3)$$

где M_{CH_4} – молярная масса метана,

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды,

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды,

n – гидратное число (число молекул воды, приходящихся на одну молекулу газогидратообразователя в гидрате),

$W_{\text{гид}}^i$ – масса гидрата,

$\rho_{\text{гид}}$ – плотность гидрата,

Плотность гидрата рассчитывается по эмпирической формуле:

$$\rho_{\text{гид}} = 926,45 - 0,239 * T(^{\circ}\text{C}) - 3,73 * 10^{-4} * T(^{\circ}\text{C})^2 \text{ [Methane storage in dry water...].}$$

Масса гидрата определяется по формуле:

$$W_{\text{гид}}^i = \left(\frac{M_{\text{C}} + n * M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_4}} \right) * \Delta m_i \quad (2.4)$$

При подстановке уравнения (2.4) в уравнение (2.3) получаем:

$$\Delta V^i = \left(\frac{M_{\text{CH}_4} + n * M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_4}} - \frac{n * M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{CH}_4}} \right) * \Delta m_i \quad (2.5)$$

Выразим степень поглощения газа, подставив уравнение (2.5) в уравнение (2.2):

$$\Delta m^i = \frac{(\rho_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma}^i) * V_{\Gamma}^0}{1 - \left(\frac{M_{CH_4} + n * M_{H_2O}}{M_{CH_4}} - \frac{n * M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} M_{CH_4}} \right) * \rho_{\Gamma}^i} \quad (2.6)$$

Плотность газа рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\Gamma}^i = \frac{P_i * M_{CH_4}}{z_i * R * T_i}$$

где P – давление газа в реакторе,

T – температура газа в реакторе,

R – универсальная газовая постоянная,

z – сжимаемость газа, для вычисления которой использовали уравнение состояния Пенга-Робинсона [D.-U. Peng, D.V. Robinson].

Гидратное число метана было взято из таблицы, опубликованной в труде [В.А. Истомин, В.С. Якушев]. Согласно этим данным, гидратное число гидрата метана на линии равновесия газ-вода(лёд)-гидрат равняется n = 6.

Важным фактором, показывающим эффективность гидратообразования, является количество поглощенного газа. Для оценки данного параметра было выбрано значение соотношения объема поглощаемого газа к общему объему гидрата. Как было указано в литературном обзоре, в одном объеме газового гидрата может быть заключено до 160-180 объемов заключаемого в гидрат газа [E.D. Sloan]. Для расчета соотношения объема поглощенного газа к общему объему гидрата в нормальных условиях использовалась методика, предложенная в статье Ganji et al. [Effect of polymer nanocomposites...].

$$\frac{V}{V_H} = \frac{(22,4 * 1000)}{\left(\frac{M_W}{\rho_W} + \Delta V \right) * n_H} \quad (2.7)$$

где Mw – молярная масса воды,

ρ_w – плотность воды,

ΔV – разность между молярными объемами воды в гидрате и в жидкой фазе,

n_H – число, обозначающее отношение количества молей воды к количеству поглощенных молей газа. Согласно монографии Макогона $\Delta V=4,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ для гидратной структуры I [Y.F. Makogon]

После завершения необходимых расчетов, полученные данные импортировались в программу Origin Graphics, после чего происходил процесс построения требующихся для анализа графиков.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 ПРОВЕДЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Во время выполнения работы было проведено исследование гидрогелевых систем с различным компонентным составом. После того, как были определены системы, показывающие наилучшие результаты в первом цикле гидратообразования, были проведены эксперименты, в которых проводилось исследование стабильности системы в многократных циклах образования/диссоциации газовых гидратов. Кроме того, была проведена серия экспериментов, в которой исследовалось влияние размера гидрогелевых частиц на процесс гидратообразования. Также проводилась серия экспериментов, в которой исследовалось влияние компонентов насыщения системы на процесс гидратообразования. Кроме того, проводилось исследование явления самоконсервации в порошковых гидрогелевых системах.

3.2. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПОРОШКОВЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Во время выполнения дипломной работы была проведена серия экспериментов, во время выполнения которой проводилось исследование влияния компонентного состава порошковых гидрогелевых систем на кинетику гидратообразования и количество поглощаемого при гидратообразовании газа. В ходе проведения исследования было выявлено, что в системах, в состав которых не входили наночастицы диоксида кремния, практически не образуется гидрат метана (степень конверсии воды в гидрат составляла 1-2 %). По этой причине, результаты, полученные в системах без содержания наночастиц, не учитываются в приведенных ниже графиках. Компонентный состав исследуемых систем и степень конверсии воды в гидрат в первом цикле гидратообразования представлены в таблице 4.

Компонентный состав исследуемых систем

№	Компонентный состав систем	Соотношение компонентов	Степень конверсии воды в гидрат за 15 часов (1 цикл), %
1	Гидрогель:Вода (HG:W)	1:20	1
2	Гидрогель:Вода:Наночастицы (HG:W:NP)	1:20:1	14
3	Гидрогель:Вода:Наночастицы (HG:W:NP)	1:20:1,2	55
4	Гидрогель:Вода:Наночастицы (HG:W:NP)	1:20:1,5	75
5	Гидрогель:Вода:Наночастицы (HG:W:NP)	1:20:2	73

Изображения систем с различным компонентным составом и гидратов, полученных в данных системах, приведены на рисунке 3.1 и рисунке 3.2. Результаты, полученные в ходе проведения экспериментов приведены на рисунке 3.3.

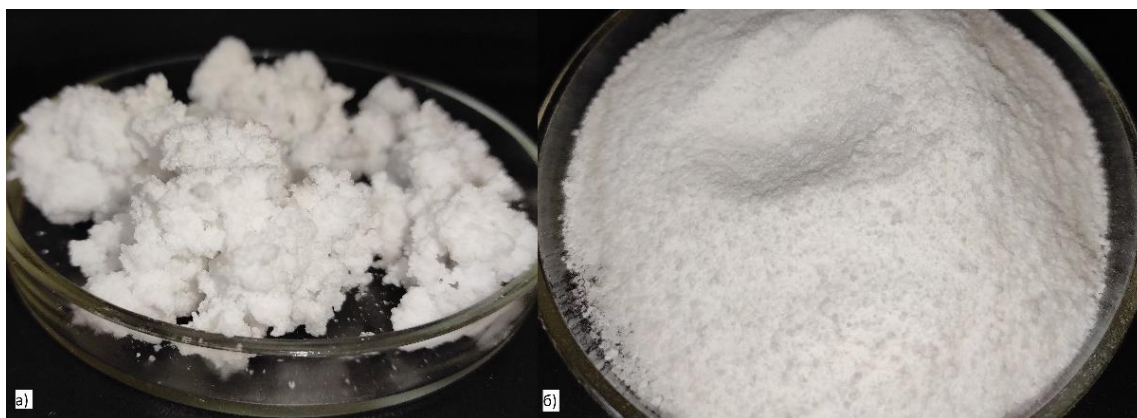


Рис. 3.1. Фотографии порошковых гидрогелевых систем:
HG:W:NP (1:20:0,5) (а), HG:W:NP (1:20:2) (б)

Исходя из изображений внешнего вида систем, представленного на рисунке 3.1, можно отметить, что увеличение концентрации гидрофобных наночастиц диоксида кремния приводит к меньшей агломерации гидрогелевых частиц, то есть частицы гидрогеля не слипаются между собой. Кроме того, стоит отметить, что гидрат метана, получаемый из более рассыпчатой системы с более высоким содержанием гидрофобных наночастиц имеет более плотную

структуру, после его извлечения из реактора, что можно наблюдать на рисунке 3.2.

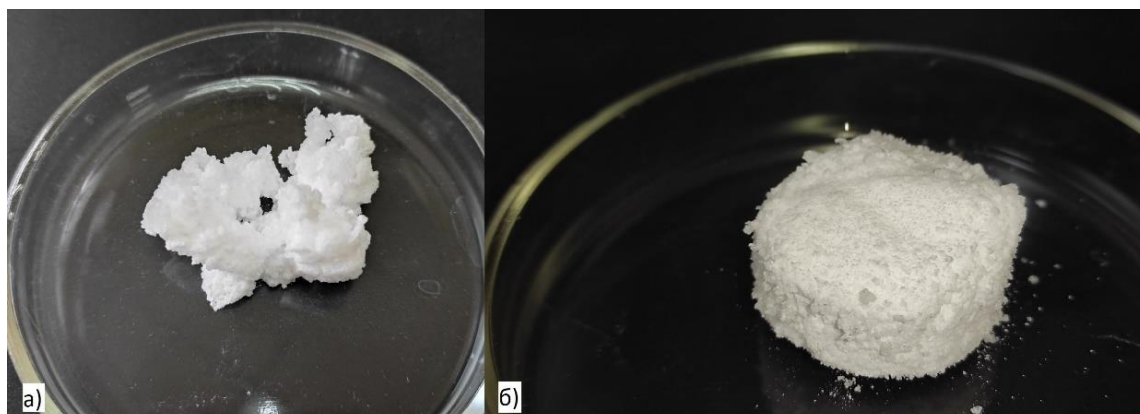


Рис. 3.2. Вид гидрата метана, сформированного в системах
HG:W:NP (1:20:0,5) (a) и HG:W:NP (1:20:2) (б)

На рисунке 3.3 представлен график изменения степени конверсии воды в гидрат в зависимости от времени для систем с различным компонентным составом.

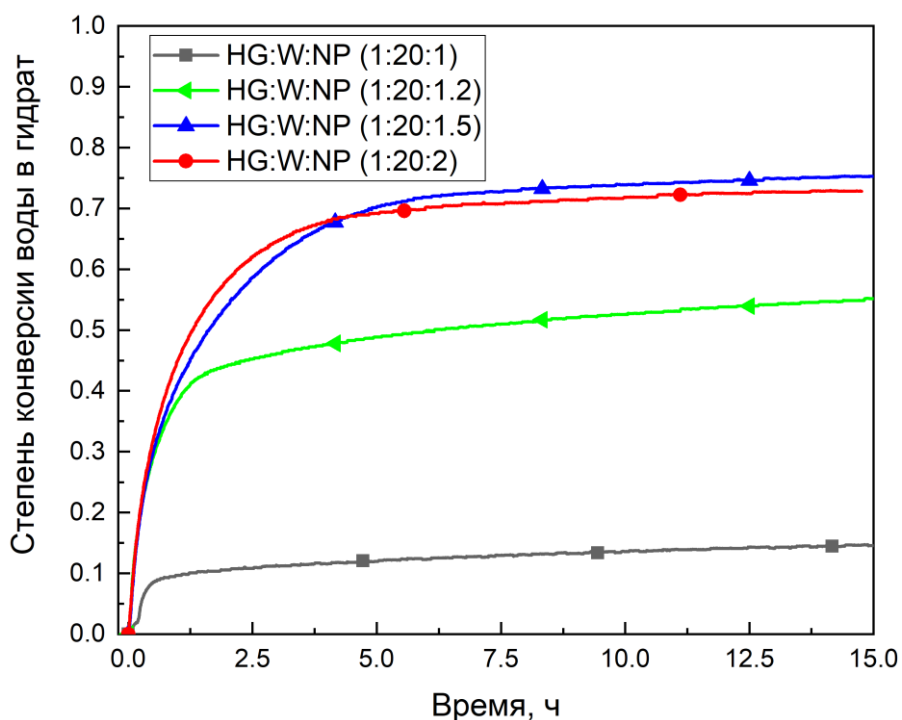


Рис. 3.3. Изменение степени конверсии воды в гидрат за 15 часов для систем с различным компонентным составом. Температура гидратообразования – 273 К. Начальное давление гидратообразования – около 5 МПа.

Согласно полученным данным, наилучшие результаты были показаны в системе с наибольшим содержанием гидрофобных наночастиц. Причина этого – уменьшение агломерации гидрогелевых частиц, за счет чего увеличивается площадь поверхности контакта газ-вода и большее количество воды, располагающейся в порах гидрогелевых частиц, может проконтактировать с газом и образовать гидрат метана.

3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОРОШКОВЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ В МНОГОКРАТНЫХ ЦИКЛАХ ОБРАЗОВАНИЯ/ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТОВ МЕТАНА

Под стабильностью системы в многократных циклах образования/диссоциации гидрата подразумевается сохранение эффективности системы, то есть сохранение скорости роста гидрата и количества поглощаемого при образовании гидрата газа во втором и последующих циклах.

Для проведения исследования стабильности системы были отобраны системы, показавшие наилучшие результаты в первом цикле гидратообразования. Исследование проводилось в 4 циклах образования/диссоциации гидрата. Методика проведения исследования описана в главе 2.4. Рассчитанные соотношения объема, поглощенного в процессе гидратообразования газа, к объему гидрата представлены на рисунке 3.4 и рисунке 3.5. Степени конверсии воды в гидрат для данных систем представлены в таблице 5.

Таблица 5

Степени конверсии воды в гидрат

№ цикла	1	2	3	4
HG:W:NP (1:20:1,5)	0,74	0,71	0,66	0,64
HG:W:NP (1:20:2)	0,72	0,68	0,66	0,63

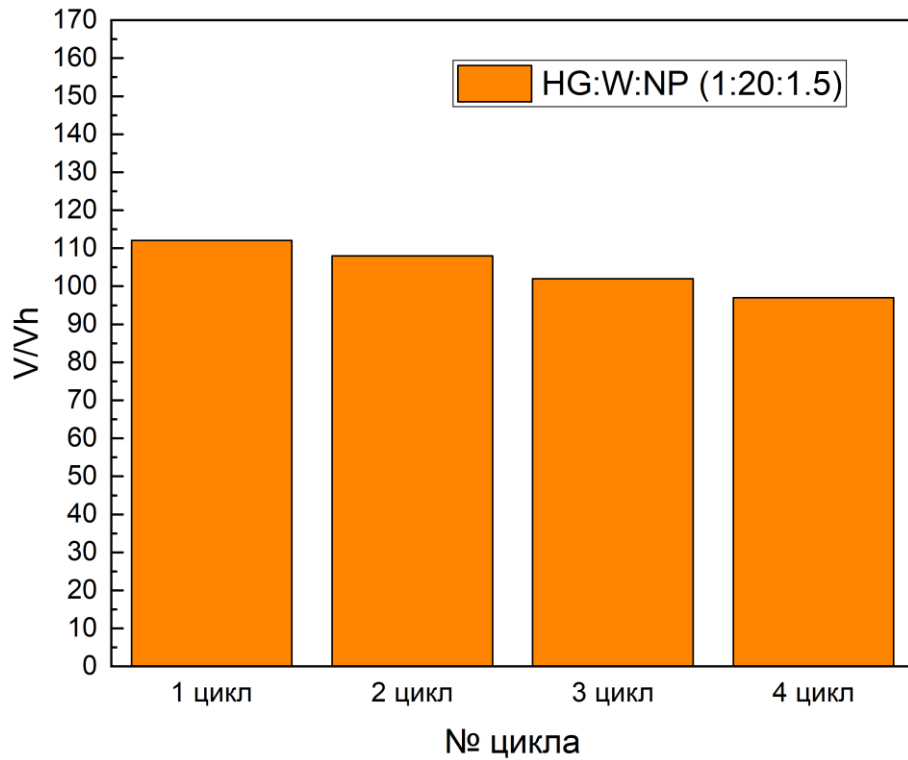


Рис. 3.4. Поглощение газа V/Vh в четырех последовательных циклах для системы HG:W:NP (1:20:1,5) за 15 часов. Температура гидратообразования – 273 К. Начальное давление гидратообразования – около 5 МПа.

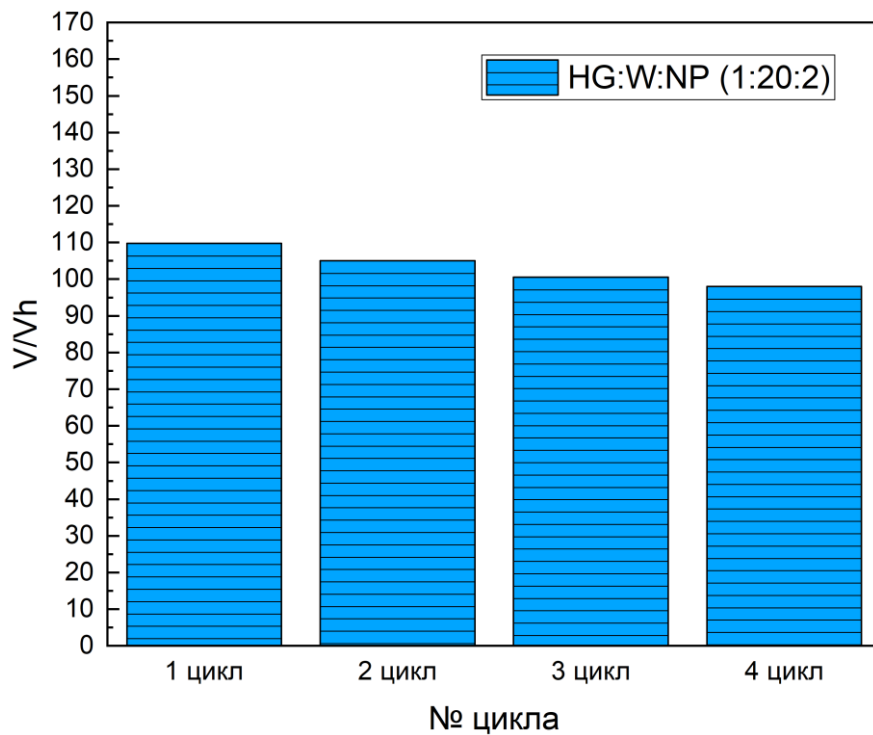


Рис. 3.5. Поглощение газа V/Vh в четырех последовательных циклах для системы HG:W:NP (1:20:2) за 15 часов. Температура гидратообразования – 273 К. Начальное давление гидратообразования – около 5 МПа.

Исходя из полученных в результате экспериментов данных, можно сделать вывод, что в системах с размером гидрогелевых частиц 140-800 мкм наблюдается снижение эффективности системы примерно на 5 процентов в каждом последующем цикле образования/диссоциации газовых гидратов.

3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРОВ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА

Во время проведения исследования было изучено влияние размера гидрогелевых частиц на скорость роста гидратов метана и на количество поглощаемого при образовании гидрата метана газа. В данной работе проводилось исследование влияния размера гидрогелевых частиц на кинетику гидратообразования, используя следующие фракции: молотые просеянные частицы 60-400 мкм, исходные частицы 140-800 мкм. Исходя из представленных на рисунке 3.6 и рисунке 3.7 результатов видно, что при формировании гидрата метана из набухших частиц гидрогеля меньшего размера количество поглощенного газа превосходит значение количество газа, поглотившегося за идентичное время при образовании гидрата метана из набухших частиц гидрогеля большего размера. Этот факт можно объяснить тем, что более мелкие частицы гидрогеля обеспечивают наличие большей площади поверхности контакта воды с газом.

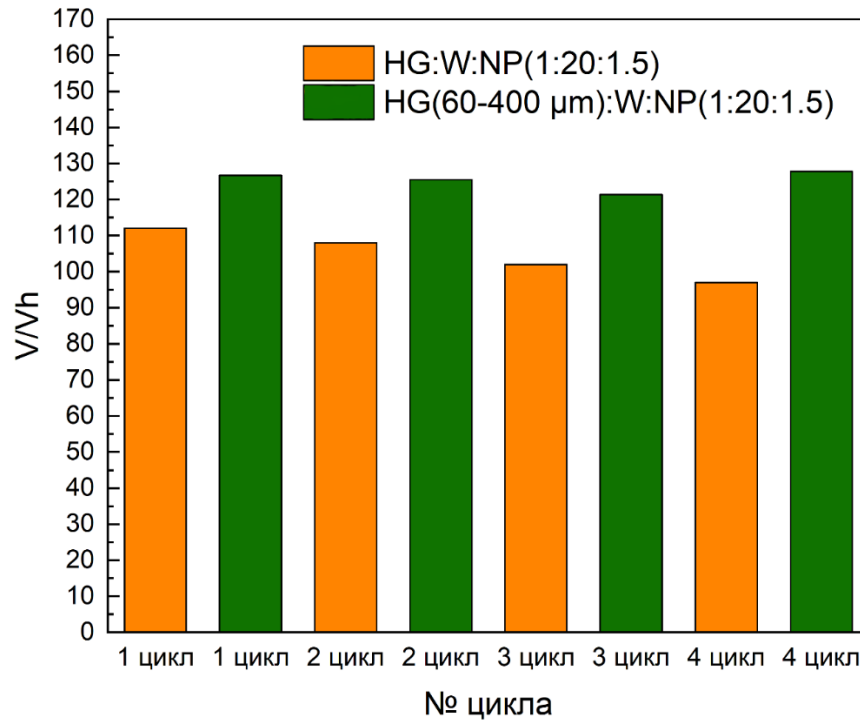


Рис. 3.6. Поглощение газа V/V_h в четырех последовательных циклах для систем $HG:W:NP(1:20:1,5)$ и $HG(60-400\text{мкм}):W:NP(1:20:1,5)$ за 15 часов. Температура гидратообразования – 273 К. Начальное давление гидратообразования – около 5 МПа.

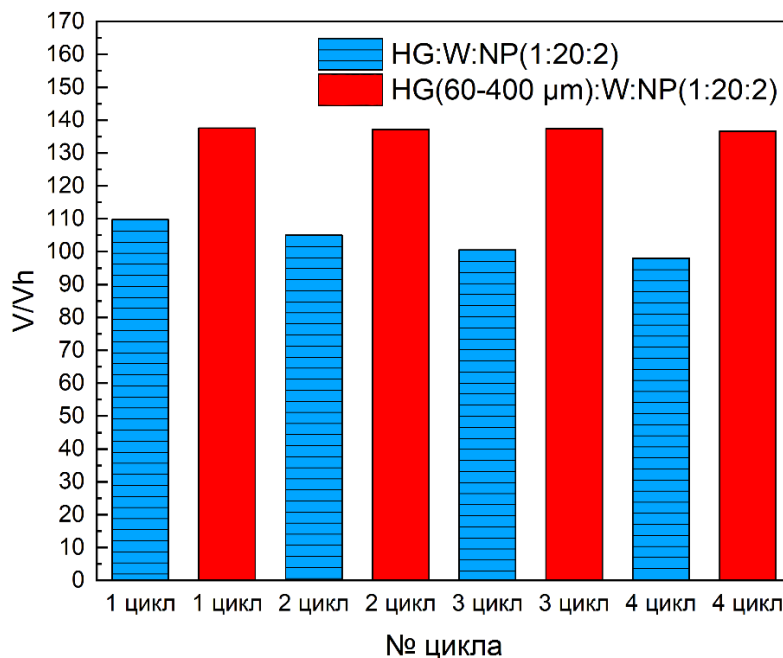


Рис. 3.7. Поглощение газа V/V_h в четырех последовательных циклах для систем $HG:W:NP(1:20:2)$ и $HG(60-400\text{мкм}):W:NP(1:20:2)$ за 15 часов. Температура гидратообразования – 273 К. Начальное давление гидратообразования – около 5 МПа.

Согласно полученным данным видно, что системы с измельченными гидрогелевыми частицами показывают лучшие результаты по стабильности систем в многократных циклах образования/диссоциации гидрата метана по сравнению с системами с большим размером частиц. Сделано предположение, что данный феномен также связан с меньшим размером частиц. При диссоциации гидрата метана в системе с частицами меньшего размера, вода распределяется между частицами более равномерно, что позволяет избежать агломерации гидрогелевых частиц и насыщения обособленных гидрогелевых частиц водой. Изменение степени конверсии воды в гидрат различных системах представлено в таблице 6.

Таблица 6

Степень конверсии воды в гидрат

№ цикла	1	2	3	4
HG:W:NP (1:20:1,5)	0,74	0,71	0,66	0,64
HG(60-400мкм):W:NP (1:20:1,5)	0,82	0,81	0,79	0,82
HG:W:NP (1:20:2)	0,72	0,68	0,66	0,63
HG(60-400мкм):W:NP (1:20:2)	0,90	0,89	0,89	0,88

Как видно из таблицы, снижение степени конверсии воды в гидрат составило меньше 1 процента для системы с размером гидрогелевых частиц 60-400 мкм наблюдается снижение эффективности системы примерно на 1 процент в каждом цикле образования/диссоциации газовых гидратов. Исключением является третий цикл для системы с компонентным соотношением HG(60-400мкм):W:NP (1:20:1,5), однако в последующем цикле гидратообразования степень конверсии показала значение, аналогичное значению в первом цикле гидратообразования.

Стоит отметить, что при исследовании гидратообразования в системах на основе измельченных гидрогелевых частиц меньшего размера было обнаружено появление индукционного времени перед началом процесса гидратообразования (Таблица 7). Под индукционным временем понимается время, при котором

система находится в термобарических условиях, при которых возможно существование газового гидрата, однако, в данный момент времени гидрат не образуется. Время от начала соответствия термобарических условий условиям гидратообразования и до образования точек нуклеации гидрата считается индукционным временем.

Таблица 7

Индукционные времена, мин

№ цикла	1	2	3	4
HG(60-400 μ м):W:NP (1:20:1,5)	58	14	88	2
HG(60-400 μ м):W:NP (1:20:2)	858	-	21	61

На рисунке 3.8 показано отношение объема поглощенного газа к объему гидрата для систем с измельченными гидрогелевыми частицами.

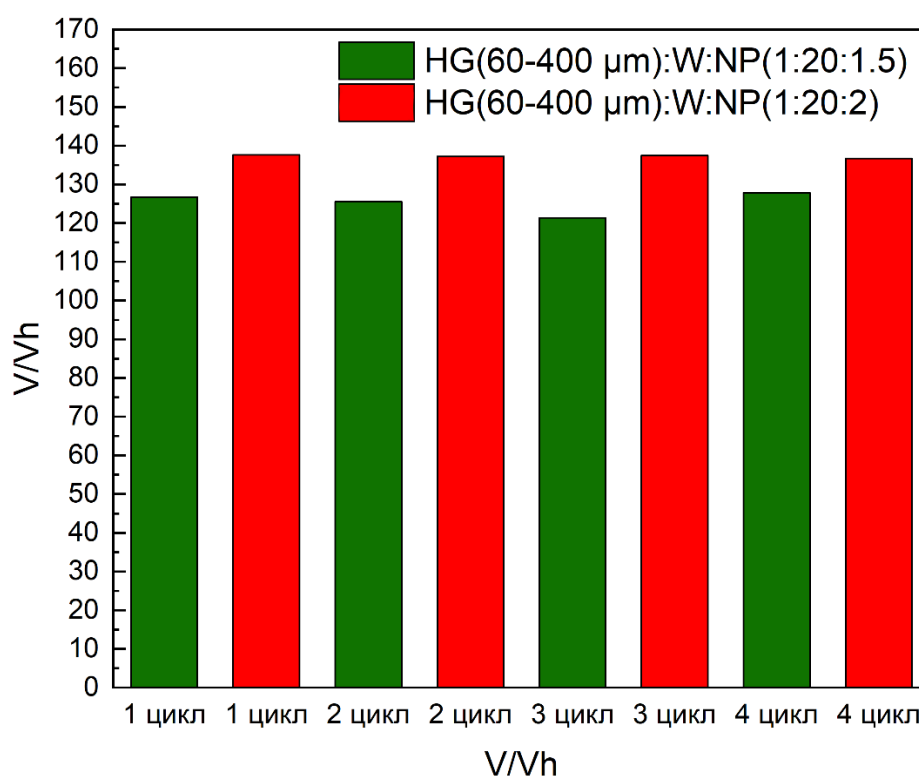


Рис. 3.8. Поглощение газа V/Vh в четырех последовательных циклах для систем HG(60-400 μ м):W:NP (1:20:1,5) и HG(60-400 μ м):W:NP (1:20:2) за 15 часов.

Температура гидратообразования – 273 К. Начальное давление гидратообразования – около 5 МПа.

Исходя из полученных результатов видно, что система NG(60-400мкм):W:NP (1:20:2) показала лучшие результаты по гидратообразованию по сравнению с системой NG(60-400мкм):W:NP (1:20:1,5). Разница с системой, в которой содержится меньшее количество гидрогелевых частиц, составила около 6-10 процентов степени конверсии воды в гидрат в каждом цикле образования/диссоциации газовых гидратов. Однако, в системе с большей концентрацией наночастиц также наблюдается более длительное среднее индукционное время.

3.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕНИЯ СИСТЕМЫ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА

Для увеличения скорости конверсии воды в гидрат и увеличения количества поглощаемого при гидратообразовании газа ученые активно исследуют различные многокомпонентные системы, в которых используются комбинации различных промоторов гидратообразования. Примеры многокомпонентных комбинированных систем представлены в таблице 8.

Таблица 8

Комбинированные многокомпонентные системы гидратообразования

	Добавка твердых частиц	Добавка полимера	Добавка ПАВ
Дисперсный лёд	-	-	-
«Сухая вода» [Methane storage in dry water...]	+	-	-
«Сухой гель» [Gas storage in “dry water” and “dry gel“...]	+	+	-
«Гелеобразный сухой раствор» [Multi-cycle methane hydrate formation...]	+	+	+
Порошковый криогель поливинилового спирта [Multiple methane hydrate formation...]	+	+	-

Как видно из данной таблицы, достаточно активно применяется добавка различных полимеров для промотирования гидратообразования. По этой причине был исследован раствор ПВС концентрации 1 мас.% как компонент насыщения системы. В ходе выполнения работы было проведено исследование систем с одинаковым компонентным составом, но различными компонентами насыщения. Результаты показаны на рисунке 3.9. В качестве системы гидратообразования была выбрана система с фракцией гидрогелевых частиц 60-400 мкм как показавшая наилучшие результаты по количеству поглощаемого при гидратообразовании газа и по стабильности системы в многократных циклах образования/диссоциации газовых гидратов.

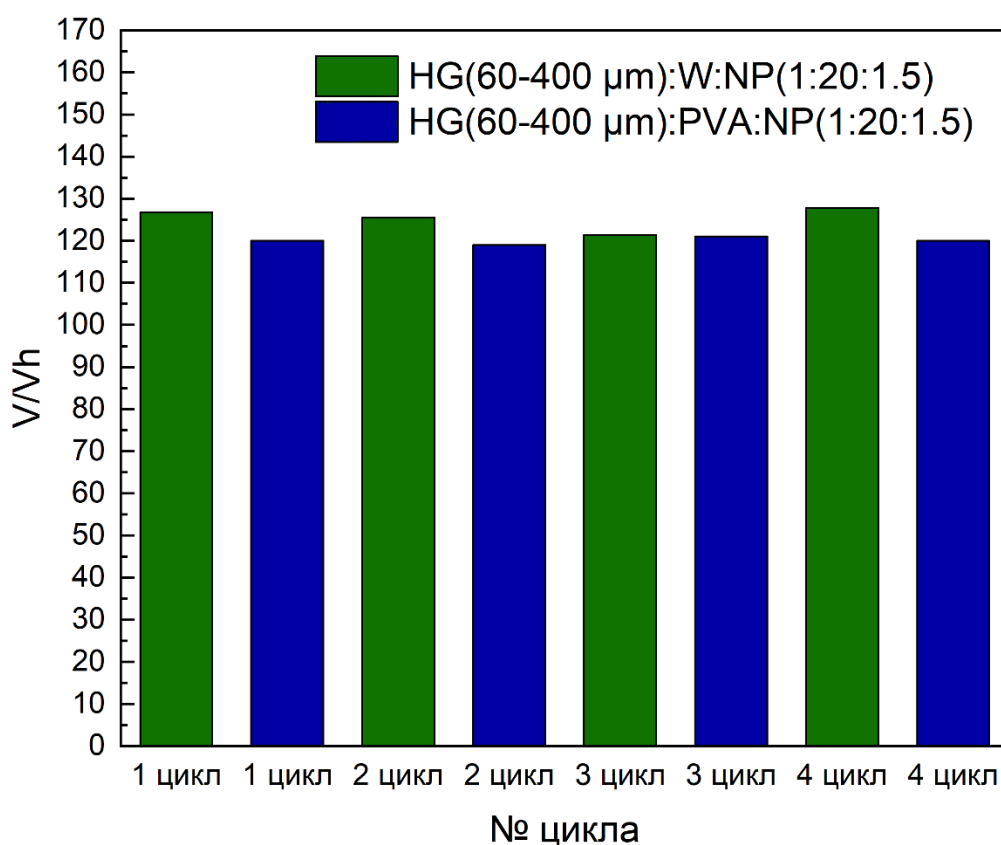


Рис. 3.9. Поглощение газа V/Vh в четырех последовательных циклах для систем HG(60-400мкм):PVA:NP (1:20:1.5) и HG(60-400мкм):W:NP (1:20:1.5) за 15 часов. Температура гидратообразования – 273 К. Начальное давление гидратообразования – около 5 МПа.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что добавка ПВС в качестве компонента насыщения гидрогелевой системы не оказывает

существенного влияния на процесс гидратообразования. Степень конверсии воды в гидрат для системы, насыщенной ПВС составила в среднем на 3 процента меньше, чем для системы, насыщенной водой. Можно сделать вывод, что применение ПВС для насыщения гидрогелевых систем нерентабельно. Однако, стоит отметить, необходимость дальнейших исследований различных компонентов насыщения, что в перспективе позволит улучшить характеристики гидратообразующей системы.

Также стоит отметить индукционное время, возникающее при гидратообразовании в данной системе. Величины индукционного времени указаны в таблице 9.

Таблица 9

Индукционные времена, мин

№ цикла	1	2	3	4
HG(60-400 _{мкм}):W:NP (1:20:1,5)	58	14	88	2
HG(60-400 _{мкм}):PVA:NP (1:20:1.5)	74	108	60	72

3.6. СРАВНЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ С ИЗВЕСТНЫМИ СИСТЕМАМИ, ПРЕДЛАГАЕМЫМИ ДЛЯ МНОГОКРАТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Было проведено сравнение результатов, полученных в ходе исследования порошковых гидрогелевых систем, с результатами, полученными учеными в ходе проведения исследований с «сухой водой», «сухим гелем», порошковым криогелем. Было проведено сравнение отношения количества поглощенного в ходе гидратообразования газа к общему объему газового гидрата и выявлено падение эффективности систем в трех последовательных циклах образования/диссоциации гидрата метана. Результаты сравнения представлены в таблице 10.

Поглощение газа V/Vh в четырех последовательных циклах
образования/диссоциации гидрата метана

№	Система	Падение эффективности, %
1	«Сухая вода» [Methane storage in dry water...]	40
2	«Сухой гель» [Gas storage in “dry water” and “dry gel“...]	12
3	«Гелеобразный сухой раствор» [Multi-cycle methane hydrate formation...]	5
4	Порошковый криогель поливинилового спирта [Multiple methane hydrate formation...]	4
5	Порошковые гидрогелевые системы [An investigation on repeated methane...]	31
6	HG(60-400мкм):W:NP (1:20:1,5)	2

Исходя из представленных результатов можно сделать вывод, что гидрогелевые системы показали высокую стабильность по сравнению с другими системами. Кроме того, гидрогелевые системы показали более высокую эффективность по количеству поглощаемого при гидратообразовании газа по сравнению с системой «сухая вода». Однако, эффективность порошковой гидрогелевой системы недостаточно высока по сравнению с системами «сухой гель» и порошковый криогель ПВС. Требуется проведение дальнейших исследований, направленных на поиск компонентов, способных увеличить промотирующие свойства гидрогелевых систем.

Для экономической оценки затрат на приготовление рассмотренных систем, предлагаемых для многократного использования, были проведены расчеты стоимости компонентов, которые применяются для приготовления экспериментальных образцов. Стоимость 100 килограмм гидратообразующей системы отображена в таблице 11. При расчете стоимости использовалась розничная цена компонентов. Стоимость воды не учитывалась.

Стоимость материалов, необходимых для приготовления 100 кг гидратообразующей системы, руб

№	Система	Состав системы	Стоимость 100 кг, руб
1	Порошковый гидрогель	Aerosil R220 + Stockosorb 660	23490
2	Сухая вода	Aerosil R220	7000
3	Сухой гель	Aerosil R220 + SDS + геллановая камедь	50530
4	Порошковый криогель ПВС	Aerosil R220 + ПВС BF-14	9240

Исходя из данных, представленных в таблице, можно сделать вывод, что стоимость порошковой гидрогелевой системы выше стоимости систем «сухая вода» и порошковый криогель ПВС. Стоит отметить, что при оптовых закупках компонентов для систем, стоимость может уменьшится в меньшую сторону.

3.7. ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ САМОКОНСЕРВАЦИИ

Явление самоконсервации – одна из особенностей газовых гидратов, при помощи которой возможна их транспортировка при атмосферном давлении и температуре порядка 268-253 К.

При проведении исследования самоконсервации гидратов метана, полученных в порошковых гидрогелевых системах, исследование проводилось после одного цикла гидратообразования. При этом реактор с полученным гидратом охлаждали до температуры 268 К. После этого из реактора стравливался газ. Количество газа, истекшее при диссоциации гидрата, определялось по повышению давления в замкнутом объеме реактора. Полученные результаты приведены в таблице 12.

Исследование явления самоконсервации гидрата метана за 20 часов

Компонентный состав систем	Количество сохранившегося в системе газа за 20 часов, %
HG:W:NP (1:20:1)	32
HG:W:NP (1:20:1,2)	23
HG:W:NP (1:20:1,5)	47
HG(60-400 _{мкм}):W:NP (1:20:1,5)	39
HG(60-400 _{мкм}):PVA:NP (1:20:1,5)	39

Согласно полученным результатам, можно сделать вывод, что наилучшие результаты по самоконсервации составили сохранение 47 процентов поглощенного при гидратообразовании газа. Кроме того, можно сделать вывод, что добавка ПВС в качестве компонента насыщения системы также не оказывает существенного влияния на процесс самоконсервации. Сделано предположение, что недостаточно высокие результаты самоконсервации показаны в результате высокой дисперсности системы, при которой в большом количестве мелких частиц происходит диссоциация большей части образовавшегося гидрата до появления ледяной корки, препятствующей дальнейшему истеканию газа. Сделано предположение, что более вязкие компоненты насыщения порошковых гидрогелевых систем могут оказать влияние на данный процесс. Требуется проведение дальнейших исследований, направленных на изучение процесса самоконсервации в порошковых гидрогелевых системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данной работы была разработана методика проведения экспериментов по получению гидратов метана в многократных циклах образования и диссоциации газовых гидратов. Методика заключалась в применении режима термоциклирования, при котором по завершении процесса гидратообразования, происходило повышение температуры в криостате, что приводило к разложению газового гидрата. После этого следовала выдержка в течение 5 часов, по завершению которой начинался новый цикл гидратообразования. Применение данной методики позволило проводить исследования, направленные на изучение стабильности порошковых гидрогелевых систем в многократных циклах образования и диссоциации гидрата. Под стабильностью систем подразумевается сохранение высокой эффективности системы при втором и последующих циклах гидратообразования, то есть система образует гидрат с такой же скоростью и при образовании гидрата поглощается такое же количество газа, что и в первом цикле гидратообразования.

В ходе выполнения данной работы было проведено исследование влияния компонентного состава систем на процесс гидратообразования. Системы состояли из трех компонентов: гидрогелевых частиц (HG), воды (W), наночастиц (NP). Проводилось исследование порошковых гидрогелевых систем модифицированных и не модифицированных гидрофобными наночастицами диоксида кремния.

Выявлено, что в порошковых системах, не модифицированных гидрофобными наночастицами, гидрат метана практически не образуется. При проведении исследования систем с различным содержанием гидрофобных наночастиц было выявлено, что увеличение концентрации наночастиц приводит к увеличению количества поглощаемого при гидратообразовании газа. Сделано предположение, что присутствие в системе гидрофобных наночастиц препятствует агрегации гидрогелевых частиц, благодаря чему увеличивается площадь поверхности контакта вода-газ и большее количество воды,

содержащейся в порах гидрогеля, может проконтактировать с газом и образовать гидрат метана. Максимальное количество поглощенного газа в первом цикле гидратообразования составило 0,00856 моль за 15 часов для системы с наименьшим содержанием наночастиц HG:W:NP (1:20:1) и 0,04224 моль за 15 часов для системы с наибольшим содержанием наночастиц HG:W:NP (1:20:2).

В ходе выполнения данной работы было проведено исследование стабильности систем в многократных циклах образования и диссоциации газовых гидратов. Было выявлено, что в системах с размером гидрогелевых частиц, составляющих 140-800 мкм, падение эффективности системы составило около 5 процентов в каждом цикле образования и диссоциации гидратов. Соответственно по проведению 4 циклов в системах HG:W:NP (1:20:1,5) и HG:W:NP (1:20:2) степень конверсии воды в гидрат уменьшилась примерно на 12,5 процентов и составила 63 и 64 процента против 72 и 74 процентов в первом цикле соответственно.

В ходе выполнения данной работы было проведено исследование влияния размеров гидрогелевых частиц на процесс гидратообразования и стабильность систем в многократных циклах образования и диссоциации гидрата метана. Был произведен синтез гидрата в системах с одинаковым компонентным составом, но различным размером гидрогелевых частиц. Исходный размер гидрогелевых частиц составлял 140-800 мкм. Фракция измельченных гидрогелевых частиц составляла 60-400 мкм. Было выявлено, что применение измельченной фракции гидрогелевых частиц приводит к увеличению количества поглощаемого при гидратообразовании газа. Так, в первом цикле гидратообразования за 15 часов для системы с компонентным составом HG:W:NP (1:20:1,5) и размером гидрогелевых частиц 140-800 мкм поглощение составило 0,04334 моль. Для системы с аналогичным составом и размером гидрогелевых частиц 60-400 мкм поглощение газа составило 0,04736 моль. Это связано с увеличением площади поверхности контакта вода-газ за счет большей удельной площади поверхности. Кроме того, было выявлено, что применение измельченных гидрогелевых частиц приводит к увеличению стабильности системы в многократных циклах.

Выявлено, что падение эффективности в каждом цикле составило около 1 процента от предыдущего результата. Таким образом, по проведении 4 циклов в системе HG(60-400 мкм):W:NP (1:20:2) степень конверсии воды в гидрат уменьшилась на 2 процента и составила 88 процентов в 4 цикле против 90 процентов в 1 цикле.

Кроме того, стоит отметить, что в системах с измельченными гидрогелевыми частицами проявляется индукционное время. Средняя величина индукционного времени в системе HG(60-400 мкм):W:NP (1:20:1.5) составило 40,5 минут.

В ходе выполнения данной работы было проведено исследование влияния различных компонентов насыщения гидрогелевых систем на процесс гидратообразования и стабильность систем в многократных циклах образования и диссоциации гидрата метана. Данный аспект был исследован по причине того, что в литературе по теме промоторов гидратообразования часто используются комбинированные многокомпонентные системы. Был произведен синтез гидрата в системах с одинаковым компонентным составом, но различными компонентами насыщения. В качестве компонентов насыщения использовались дистиллированная вода и водный раствор ПВС концентрацией 1 мас.%.

Сравнение проводилось в системе с компонентным составом HG (60-400 мкм):W:NP (1:20:1.5) как показавшей одни из наилучших результатов по гидратообразованию в данном исследовании. В ходе проведения исследования было выявлено, что добавка ПВС в качестве компонента насыщения не оказывает существенного влияния на процесс гидратообразования. Стоит отметить, что в данной системе также было замечено индукционное время. Среднее индукционное время в системе составляло 80 минут.

В ходе выполнения данной работы было проведено сравнение полученных результатов с результатами, полученными другими учеными для систем, предлагаемых для многократного гидратообразования.

Было выявлено, что гидрогелевые системы показали высокую стабильность и высокую эффективность по количеству поглощаемого при

гидратообразовании газа по сравнению с системой «сухая вода». Однако, эффективность порошковой гидрогелевой системы недостаточно высока по сравнению с системами «сухой гель» и порошковый криогель ПВС.

В ходе выполнения данной работы было проведено исследование влияния добавления гидрофобных наночастиц в порошковые гидрогелевые системы на процесс диссоциации гидратов метана при отрицательных температурах.

Было выявлено, что наилучший результат показала система с компонентным составом НГ:W:NP (1:20:1,5), сохранившая до 47 процентов поглощенного в ходе гидратообразования газа за 20 часов при атмосферном давлении и температуре 268 К. Кроме того было выявлено, что добавка ПВС в качестве компонента насыщения системы не оказывает существенного влияния на процесс самоконсервации порошковых гидрогелевых систем.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A new Two-Constant Equation of state. / D.-U. Peng, D. B. Robinson // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1976. Vol. 15, № 1. Pp. 59–64.
2. A Review of Solidified Natural Gas (SNG) Technology for Gas Storage via Clathrate Hydrates. / H. P. Veluswamy, A. Kumar, Y. Seo [et al.] // *Applied Energy*. 2018. Vol. 216. Pp. 262–285.
3. Accelerated formation of THF– H₂ clathrate hydrate in porous media. / D. Saha & S. Deng // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 11. Pp. 8414-8418.
4. An investigation on repeated methane hydrates formation in porous hydrogel particles / B-H. Shi, L. Yang, S-S. Fan // *Fuel*. 2017. Vol. 194. Pp. 395–405.
5. Assessment of green approaches for the synthesis of physically crosslinked lignin hydrogels. / A. Morales, J. Labidi, P. Gullón // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020. Vol. 81. Pp. 475–487.
6. B. Zavan, R. Cortivo, G. Abatangelo. *Hydrogels*. Chapter: Hydrogels and Tissue Engineering. Springer-Verlag. 2009. 197 p.
7. Bioresponsive hydrogels / R. V. Ulijn, N. Bib, V. Jayawarna [et al.] // *Mater Today*. 2007. Vol. 10, № 4. Pp. 40–48.
8. CO₂ capture using the clathrate hydrate process employing cellulose foam as a porous media / A. Nambiar, P. Babu, P. Linga. // *Canadian journal of chemistry*. 2015. Vol. 93, №8. Pp. 808–814.
9. Cooper A. I. Methane storage in dry water gas hydrates / W. Wang, C. L. Bray, D. J. Adams // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. Vol. 130, № 35. Pp. 11608–11609.
10. Effect of polymer nanocomposites on methane hydrate stability and storage capacity / H. Ganji, J. Aalaie, S.H. Boroojerdi [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013. Vol. 112, № 3. Pp. 32–35.
11. Effect of the Super Absorbent Polymer Stockosorb® on leaf turgor pressure, tree performance and oil quality of olive trees cv. Chemlali grown under field conditions in an arid region of Tunisia / H. Chehab, M. Tekaya, B. Mechri, [et al.] // *Agricultural water management*. 2017. Vol. 192. Pp. 221–231.

12. Efficient promotion of methane hydrate formation and elimination of foam generation using fluorinated surfactants / Q. Cao, D. Xu, H. Xu [et al.] // *Frontiers in Energy*. 2020. Vol. 14. Pp. 443–451.
13. Efficient promotion of methane hydrate formation and elimination of foam generation using fluorinated surfactants / Q. Cao, D. Xu, H. Xu [et al.] // *Frontiers in Energy*. 2020. Vol. 14. Pp. 443–451.
14. Evaluation and analysis method for natural gas hydrate storage and transportation processes / W. Hao, J. Wang, S. Fan [et al.] // *Energy Conversion and Management*. 2008. Vol. 49, №10. Pp. 2546–2553.
15. Experimental study on the methane hydrate formation from ice powders. / W. Liu, L. Wang, M. Yang [et al.] // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 61. Pp. 619–623.
16. Formation kinetics & phase stability of double hydrates of C₄H₈O and CO₂/CH₄: A comparison with pure systems. / Y. Sowjanya, P.S. Prasad // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2014. Vol. 18. Pp. 58–63.
17. Formation of Methane Hydrate from Polydisperse Ice Powders / W. F. Kuhs, D. K. Staykova, A. N. Salamatin // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2006. Vol. 110, № 2b. Pp. 13283–13295.
18. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates / E. D. Sloan // *Nature*. 2003. Vol. 426, № 6964. P. 353–359
19. Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions / A. H. Mohammadi, W. Afzal, D. Richon // *Journal of Chemistry Thermodynamics*. 2008. Vol. 40. Pp. 1693–1697.
20. Gas storage in “dry water” and “dry gel” clathrates / B.O. Carter, W. Wang, D. J. Adams [et al.] // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 5. Pp. 3186–3193.
21. Hydrate formation using water spraying in a hydrophobic gas: a preliminary study / K. Fukumoto, J. I. Tobe, R. Ohmura, [et al.] // *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 2001. Vol. 47, № 8. Pp. 1899.

22. Influence of super-absorbent polymer on the growth rate of gas hydrate. / Q. Wu, Q. Zhang, B. Zhang // *Safety science*. 2012. Vol. 50, № 4. Pp. 865–868.
23. Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice. / A. J. Schultz & Y. Halpern // *The Journal of Physical Chemistry*. 2002. Vol. 106, № 32. Pp. 7304–7309.
24. Kudela V. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience, New York.
25. Microencapsulated islets as bioartificial pancreas / F. Lim, A. M. Sun // *Science*. 1980. Vol. 210. Pp. 908–910.
26. Multi-cycle methane hydrate formation in micro droplets of gelatinous dry solution // L. Yang, X. Lan, D. Liu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 374. Pp. 802–809.
27. Multiple methane hydrate formation in powder poly(vinyl alcohol) cryogel for natural gas storage and transportation / L.S. Podenko, A. O. Drachuk, N. S. Molokitina, A.N. Nesterov // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. Vol. 88.
28. Natural gas hydrate: an alternative to liquefied natural gas / J. S. Gudmundsson, A. Borrehang // *Petroleum Review*. 1996. Vol. 50, № 592. Pp. 232–235.
29. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice. / L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham // *Science*. 1996. Vol. 273, № 5283. P. 1843–1848.
30. Physicochemical, foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology / N.A. Peppas, Y. Huang, M.-L. Torres [et al.] // *Annual Review of Biomedical Engineering*. 2000. Vol. 2. Pp. 9–29.
31. Polymeric superabsorbent hydrogel-based kinetic promotion for gas hydrate formation / M. T. Sun, F. P. Song, G. D. Zhang // *Fuel*. 2021. Vol. 288.
32. Preventing gas hydrate agglomeration with polymer hydrogels. / Y. Seo, K. Shin, H. Kim, [et al.] // *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28, № 7. Pp. 4409–4420.

33. Production of Methane Hydrates in Dispersed Frozen Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol / V. P. Mel'nikov, L. S. Podenko, A. O. Drachuk [et al.] // *Doklady Chemistry*. 2019. Vol. 487. № 1. Pp. 198–202.
34. Promoted methane hydrate formation in-SO₃--rich hydrogel clathrate. / F. Wang, F. P. Song, C. Li, M. T. Sun // *Fuel*. 2022. Vol. 323. Pp. 124398.
35. Promotion effect of polymers and surfactants on hydrate formation rate / U. Karaaslan, M. Parlaktuna // *Energy & fuels*. 2002. Vol. 16. Pp. 1413–1416.
36. Research progress on influence factors of natural gas hydrate formation in porous media / Z. Pan, Z. M. Liu, D. J. Liu [et al.] // *Chemical Industry and Engineering Progress*. 2017. Vol. 36. Pp. 4403–4415.
37. Reversible hydrogen storage in hydrogel clathrate hydrates / F. Su, C. L. Bray, B. O. Carter [et al.] // *Advanced materials*. 2009. Vol. 21, № 23. Pp. 2382–2386.
38. Reversible methane storage in porous hydrogel supported clathrates / A. Ding, L. Yang, S. Fan [et al.] // *Chemical Engineering Science*. 2013. Vol. 96. Pp. 124–130.
39. Role of surfactants in promoting gas hydrate formation. / A. Kumar, G. Bhattacharjee, B. D. Kulkarni [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54, № 49. Pp. 12217–12232.
40. Sloan E. D., Koh C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* Third Edition. Boca Raton: CRC Press, 2008. 721 p.
41. State of the Art and Prospects for the Development of the Hydrate-based Technology for Natural Gas Storage and Transportation (A Review) / M. E. Semenov, R. S. Pavelyev, A. S. Stoporev [et al.] // *PETROLEUM CHEMISTRY*. 2022. Vol. 62, № 2.
42. Storing Natural gas as frozen hydrate / J. S. Gudmundsson, M. Parlaktuna, A. Khokhar // *SPE Production & Facilities*. 1994. Vol. 9. Pp. 69–73.
43. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column / Y. T. Luo, J. H. Zhu, S. S. Fan [et al.] // *Chemical engineering science*. 2007. Vol. 62, № 4. Pp. 1000–1009.

44. Surfactant effects on gas hydrate formation / Y. Zhong, R. E. Rogers // *Chemical engineering science*. 2000. Vol. 55. Pp. 4175–4187.
45. Synthesis and characterization of a model extracellular matrix that induces partial regeneration of adult mammalian skin / I. V. Yannas, E. Lee, D. P. Orgill // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1989. Vol. 86. Pp. 933–937.
46. Synthesis of chemically cross-linked polyvinyl alcohol-co-poly (methacrylic acid) hydrogels by copolymerization; a potential graft-polymeric carrier for oral delivery of 5-fluorouracil / M. U. Minhas, M. Ahmad, L. Ali [et al.] // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2013. Vol. 21, № 1.
47. Y.F. Makogon. *Hydrates of Hydrocarbons*, 1st ed. Oklahoma. Penwell Books. 1997. 482 p.
48. Влияние поверхностно-активных веществ на механизм и кинетику гидратообразования газов / О. Б. Кутергин, В. П. Мельников, А. Н. Нестеров // *Доклады Российской академии наук*. 1992. Т. 323. № 3. С. 549–553.
49. Истомин В.А., Якушев В.С. *Газовые гидраты в природных условиях*. Москва: Недра, 1992. 235 с.
50. Сравнительные экономические характеристики гидратной транспортировки природного газа / С. И. Долгаев, В. Г. Квон, В. А. Истомин [и др.] // *Вести газовой науки*. 2018. Т. 33, № 1. С. 100–116.