

**СИНТЕЗИРОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ  
СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПАВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПОЖАРУТУШАЩИХ  
ТЕХНОЛОГИЯХ**

**Школа М. В.**

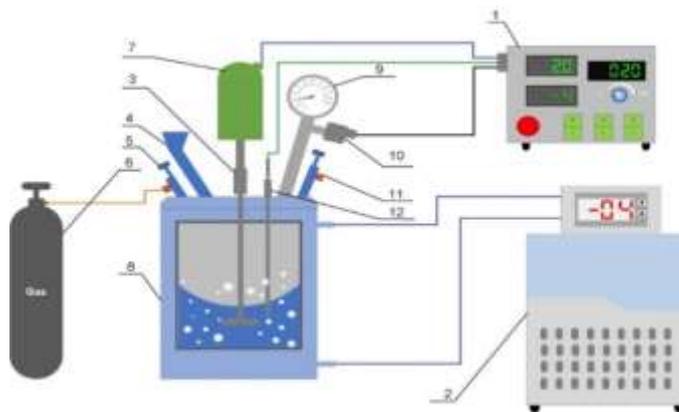
Научный руководитель доцент Н.Е. Шлегель

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Для подавления возгораний широкое распространение получили огнетушащие порошки с различным компонентным составом, которые при попадании на металлическую поверхность способны окислить ее или трансформировать поверхностные слои материала [1]. Альтернативным средством подавления возгораний являются газовые гидраты. Использование гидратов инертных газов ( $N_2$ , Ar,  $CO_2$ ) экологически безопасно и не загрязняет зону горения за счет отсутствия в их составе токсичных (например, озоноразрушающих) веществ [2]. При диссоциации гидрата диоксида углерода выделяется  $CO_2$ , который вытесняет окислитель из зоны горения, а процессы плавления льда и испарения воды существенно (вследствие больших значений теплоты кристаллизации и парообразования, а также теплоемкости) снижают температуру в очаге возгорания [3].

При синтезе газовых гидратов возникают некоторые технические сложности, связанные с пониженными значениями скоростей гидратообразования, и небольшим объемом газа в гидрате. В течение последних 5 лет предложена большая группа поверхностно-активных веществ (ПАВ), позволяющих преодолеть ограничения роста газовых гидратов (обычно за счет снижения барьеров тепло- и массообмена) [4]. ПАВ добавляются в минимальных концентрациях и поэтому не влияют на термодинамическую фазовую границу [5]. Снижение поверхностного натяжения приводит к более быстрому синтезированию гидрата за счет увеличения площади разбрызгивания жидкости, а следовательно и площади теплообмена [6]. Поверхностно-активные вещества, такие как додецилсульфат натрия, TWEEN 80, ОС-5, используются в качестве кинетических промоторов гидратирования [7]. При диссоциации таких гидратов образуется обильное количество пены, которую можно использовать для ликвидации возгораний. Гидрат на основе инертных газов ( $N_2$ , Ar,  $CO_2$ ), синтезированный с помощью ПАВ, образующих пену при диссоциации, может быть альтернативным средством локализации и ликвидации возгораний. Целью настоящей работы является поиск наиболее эффективного поверхностно-активного вещества, позволяющего снизить время синтезирования газогидрата.

Для синтеза гидрата двуоксида углерода использовался экспериментальный стенд, схема которого приведена на рис. 1. На первом этапе синтеза в емкость реактора (8) через заливную воронку (4) подавался раствор воды с ПАВ в объеме 150 мл. Далее производился запуск электродвигателя (7), который приводил в движение магнитную мешалку (3). Использование магнитной мешалки необходимо для распределения раствора по стенкам реактора в целях интенсификации процессов теплообмена. После этого в реактор (8) с помощью вентиля (5) подавалась двуокись углерода до достижения значения давления около 60 бар. Синтез газогидратов проводился при скорости вращения магнитно-перемешивающего устройства около 1100 об/мин. Процесс гидратообразования завершался, при достижении постоянных значений давления и температуры в течение длительного времени. Т. е. при достижении равновесного состояния двуоксида углерода ( $P=12.3$  бар).



**Рис. 1. Схема экспериментального стенда для синтезирования газовых гидратов: 1 – блок управления; 2 – термостат; 3 – магнитно-перемешивающее устройство; 4 – заливная воронка; 5 – вентиль подачи газа; 6 – баллон с газом; 7 – электродвигатель; 8 – реактор; 9 – показывающий манометр; 10 – датчик давления; 11 – вентиль сброса давления; 12 – датчик температуры**

Для синтеза гидрата двуоксида углерода использовались поверхностно-активные вещества: лаурилсульфат натрия, состав огнетушащий ОС-5, пенообразователь и Tween-80. Свойства исследуемых составов приведены в таблице. Выбор ПАВ обусловлен совокупностью причин: способностью к пенообразованию в водных растворах, что ускоряет подавление возгораний; отсутствием негативного влияния на окружающую среду и здоровье человека; пониженной стоимостью; отсутствием канцерогенных веществ. Применение таких поверхностно-активных веществ также обусловлено снижением поверхностного натяжения жидкости, что приводит к увеличению площади роста кристаллов гидрата.

Таблица

Свойства исследуемых составов

№	Наименование	Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Поверхностное натяжение $\sigma$ , Н/м	Динамическая вязкость $\mu$ , Па·с
1	99.5 об. % вода, 0.5 об. % лаурилсульфат натрия	998	0.0401	0.001
2	99.5 об. % вода, 0.5 об. % ОС-5	998	0.0321	0.001
3	99.5 об. % вода, 0.5 об. % пенообразователь	998	0.0361	0.001
4	99.5 об. % вода, 0.5 об. % tween-80	998	0.0474	0.001
5	Вода	998	0.07269	0.001

На рис. 2 приведены значения давления и температуры в разные моменты времени в процессе гидратообразования двуокиси углерода при использовании нескольких ПАВ. Выполненные экспериментальные исследования по варьированию типа ПАВ в водном растворе позволили выделить несколько интересных особенностей. Во-первых, при использовании воды без добавления ПАВ (№ 5) рост кристаллов газовых гидратов происходил на стенках реактора и поверхностях магнитно-перемешивающего устройства. Применение поверхностно-активных веществ в количестве 0.5 об. % способствовало лучшему разбрызгиванию воды по поверхности стенок реактора за счет снижения поверхностного натяжения с 0.072 Н/м до 0.035 Н/м. В этом случае площадь поверхности для роста кристаллов гидрата увеличивалась на 30–40 %. Соответствующее повышение площади поверхности центров зарождения кристаллов приводило к значительному снижению времени синтеза гидрата. Во-вторых, перемешивание раствора приводило к росту слоя пены над гидратом в реакторе, что способствовало увеличению количества центров образования зародышей кристаллов гидрата. Реализация такого эффекта обусловлена тем, что магнитно-перемешивающее устройство лучше распределяло соответствующий состав по поверхности стенок реактора. Как следствие, теплообмен протекал интенсивнее, ядра газового гидрата зарождались на более ранних стадиях и росли с повышенной скоростью. В-третьих, использование ПАВ позволяло увеличить площадь гидратообразования за счет роста кристаллов на пленочных структурах пенной прослойки в реакторе. Анализ экспериментальных данных позволил установить, что самым эффективным являлся состав № 2. Такому составу соответствовало минимальное время гидратообразования (не более 110 мин).

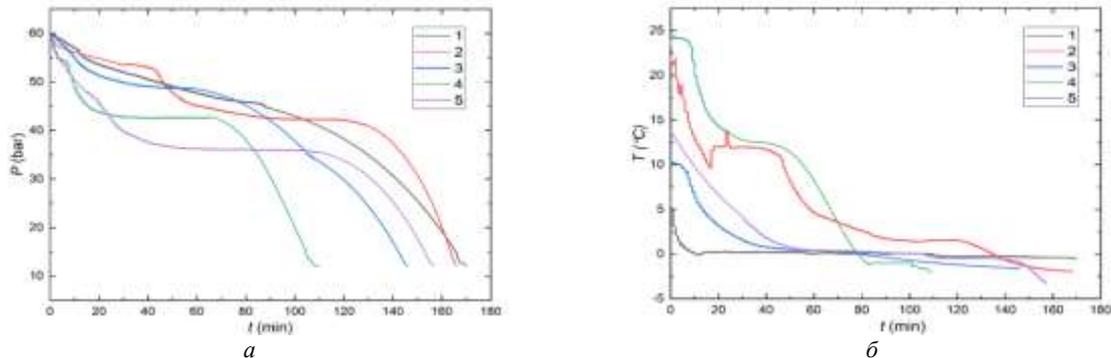


Рис. 2. Значения давлений (а) и температур (б) в течение гидратообразования при варьировании типа ПАВ: 1 – №5; 2 – №1; 3 – №4; 4 – №2; 5 – №3

Работа выполнена при финансовой поддержке НИ ТПУ, проект Приоритет-2030-ЭБ-017-202-2024.

#### Литература

1. Kunin A. V. et al. Technology development for the production of ABCE fire extinguishing dry powders // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – Т. 86. – С. 450-459.
2. Min H. et al. Simulation research of superfine powder extinguishing agent movement // Procedia Engineering. – 2012. – Т. 45. – С. 1031-1038.
3. Wei J. et al. Decomposition prevention through thermal sensitivity of hydrate formations around wellbore // Applied Thermal Engineering. – 2019. – Т. 159. – С. 113921.
4. Bhattacharjee G. et al. Effects of micellization on growth kinetics of methane hydrate // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Т. 56. – № 13. – С. 3687-3698.
5. Choudhary N. et al. Macro and molecular level insights on gas hydrate growth in the presence of Hofmeister salts // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – Т. 59. – № 47. – С. 20591-20600.
6. Mahant B., Kushwaha O. S., Kumar R. Synthesis of Cocos nucifera derived surfactant and its application in growth kinetics of methane gas hydrates for energy storage and transportation // Energy Conversion and Management. – 2022. – Т. 269. – С. 116044.
7. Pandey G. et al. Alleviation of foam formation in a surfactant driven gas hydrate system: insights via a detailed morphological study // ACS Applied Energy Materials. – 2018. – Т. 1. – № 12. – С. 6899-6911.