На правах рукописи

Молокитина Надежда Сергеевна

**СТРОЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ ЛЬДА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫМ НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ**

Специальность 25.00.08 – инженерная геология,

мерзлотоведение и грунтоведение

А В Т О Р Е Ф Е Р A T

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Тюмень 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте криосферы Земли Сибирском отделении РАН.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник

Поденко Лев Степанович

Официальные оппоненты: кандидат геолого-минералогических наук

Чувилин Евгений Михайлович

доктор технических наук

**Вакулин Александр Анатольевич**

Ведущая организация: ОАО «Фундаментпроект»

Защита состоится «10» апреля 2015 г. в 1000 на заседании диссертационного совета ДМ 003.042.02 при Институте криосферы Земли СО РАН по адресу: 625026, Россия, Тюмень, ул. Малыгина, 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института криосферы Земли СО РАН по адресу: Россия, Тюмень, ул. Таймырская, 74.

Автореферат разослан « 16 » февраля 2015 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 625000, Россия, Тюмень, а/я 1230,

е-mail: [sciensec@ikz.ru](mailto:sciensec@ikz.ru)

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат географических наук Якимов А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Эффективным методом управления криогенными процессами является создание искусственного льда рыхлой структуры для теплоизоляции больших массивов грунта (Сморыгин, 1988). Предложены высокопроизводительные способы получения искусственного льда, основанные на диспергировании воды в атмосферу с отрицательной температурой – методы капельного намораживания (Сморыгин, 1988), и методы получения пенольда с использованием ПАВ (Иевлев и др., 1982). Вместе с тем в условиях даже коротко временного межсезонного потепления эти материалы быстро разрушаются в результате таяния льда.

Сравнительно недавно разработан метод и предложено высокопроизводительное устройство получения стабильной микрокапельной водной дисперсии, стабилизированной гидрофобизированным кремнеземом – “сухой воды” (Binks et al., 2006; Pitsch et al., 2012). Устойчивость такой дисперсной системы обеспечивается присутствием частиц гидрофобизированного нанокремнезема на поверхности микрокапель, препятствующих их слиянию (Binks et. аl., 2006). При замерзании этой дисперсии образуется дисперсия льда, плотность которой в несколько раз ниже плотности монолитного льда. Как следствие, эта система имеет малую термическую проводимость, что создает предпосылки её применения в качестве теплоизоляционного материала в условиях холодного климата.

Альтернативный метод получения дисперсного льда, стабилизированного гидрофобизированным нанокремнеземом, заключается в измельчении смеси льда и гидрофобизированного нанокремнезема (Мельников и др., 2013). Сыпучие водные дисперсии, стабилизированные гидрофобизированным нанокремнеземом, используются при проведении исследований метастабильных состояний газовых гидратов (Поденко и др., 2014). Метастабильные состояния гидратов природных газов играют важную роль в сохранении природного газа в виде гидрата в криолитозоне (Истомин и др., 1992).

Материалы, полученные на основе дисперсной воды, стабилизированной гидрофобизированным нанокремнеземом, частично разрушаются при замерзании/оттаивании воды (Мельников и др., 1992; Schutter et al., 1968). Получить микрокапельную дисперсию, устойчивую к фазовым превращениям воды, можно, заменив воду на концентрированный гидрогель полисахарида (Carter et al., 2010). Однако, получение такой дисперсии (“сухого геля”) сопряжено значительным расходом полимера (20 вес. %) и большими энергетическими затратами на перемешивание в связи с большой вязкостью водного раствора полимера.

В этой связи актуальным является снижение расхода полимера при получении стабильной дисперсии гидрогеля. Известно, что кристаллизация воды в растворе поливинилового спирта понижает концентрацию спирта, необходимую для гелеобразования (Лозинский, 2002). Это создает предпосылки для снижения расхода полимера при замене полисахарида поливиниловым спиртом.

Разработка научных основ использования материалов из дисперсного льда, стабилизированного гидрофобизированным нанокремнеземом, поливиниловым спиртом, для решения задач инженерной геокриологии и установления механизмов образования и диссоциации гидратов природных газов в криолитозоне, требует изучения влияния условий приготовления этих материалов на их свойства и устойчивость.

Таким образом, тема настоящей работы является актуальной и имеет важное практическое значение.

Работа проводилась в соответствии с планами научных исследований ИКЗ СО РАН и на отдельных этапах была поддержана грантами РФФИ 07-05-00102-а, 10-05-00270-а, проект №12-08-31357) и СО РАН (интеграционные проекты №03-147, №09-62), Совета по грантам президента РФ грант НШ 558220125.

**Цель работы**. Основной целью настоящих исследований является изучить строение замороженной “сухой воды” и замороженных водных дисперсий поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом (гидрофобным аэросилом), и определить их устойчивость к циклам замерзания/оттаивания водной фазы.

**Задачи исследования.** Для достиженияпоставленной цели последовательно решались следующие задачи:

* определить условия образования льда в “сухой воде” и водных дисперсиях поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобным аэросилом;

- изучить особенности строения: а) замороженной “сухой воды” и замороженных водных дисперсий поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобным аэросилом; б) водных дисперсий поливинилового спирта, полученных измельчением смеси замороженного водного раствора поливинилового спирта и гидрофобного аэросила;

- определить устойчивость “сухой воды” и дисперсий водных растворов поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобным аэросилом, к циклам замерзания/оттаивания.

**Научная новизна**

Установлено, что строение замороженной “сухой воды” в сильной степени зависит от содержания в ней гидрофобного аэросила. Получены экспериментальные доказательства того, что гидрофобный аэросил в “сухой воде” инициирует нуклеацию льда. Установлен характер влияния гидрофобного аэросила в “сухой воде” и замены воды на водный 5% раствор поливинилового спирта на устойчивость “сухой воды” к циклам замерзания/оттаивания.

**Практическая значимость работы**

Данные о строении и условиях образования дисперсий льда, стабилизированных гидрофобным аэросилом, могут найти применение при разработке технологий получения теплоизоляционных экранов и развитии газогидратных технологий, основанных на использовании высокодисперсного льда. Установленный эффект увеличения устойчивости дисперсий льда, стабилизированных гидрофобным аэросилом, к циклам оттаивания/замерзания при замене воды на водный раствор поливинилового спирта может быть использован для увеличения устойчивости теплоизоляционных материалов на основе дисперсного льда в условиях холодного климата. Разработан способ получения устойчивой к замерзанию/оттаиванию дисперсии, основанный на интенсивном перемешивании раствора поливинилового спирта в присутствии гидрофобного аэросила, и способ диспергирования льда, приводящий к получению устойчивого высокодисперсного льда. Новизна и полезность данных способов подтверждается выдачей патентов РФ на изобретения №2458733 и № 2473850.

**Защищаемые положения:**

- установлено, что замороженная “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила не более 5 мас. %, состоит преимущественно из сплошного пористого ледяного тела. При содержании стабилизатора в “сухой воде” более 5 мас. % часть замороженной “сухой воды” имеет консистенцию сыпучего порошка, доля которого возрастает с увеличением содержания гидрофобных наночастиц стабилизатора;

- экспериментально установлено, что пороговая температура замерзания переохлаждённой воды в микрокаплях дисперсной фазы “сухой воды” существенно (на десятки градусов) больше пороговой температуры замерзания такого же количества воды, не контактирующей с твердой поверхностью;

- установлено, что устойчивость к циклам замерзания/оттаивания воды в дисперсиях, стабилизированных гидрофобным аэросилом, возрастает с увеличением содержания гидрофобного аэросила в этих дисперсиях; замена воды на водный 5% раствор поливинилового спирта приводит к значительному повышению устойчивости водных дисперсий, стабилизированных гидрофобным аэросилом, к циклам замерзания/оттаивания.

**Степень достоверности и апробация результатов**

Результаты проведенных исследований являются достоверными, поскольку получены разными методами (дифференциальный термический анализ, ядерный магнитный резонанс, оптическая микроскопия), повторяются в пределах сделанных оценок экспериментальных погрешностей и хорошо согласуются друг с другом. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях в том числе: 6-я школа-семинар молодых ученых «Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника, инновационные технологии» (Тюмень, 2010); 7-я Зимняя молодежная школа-конференция с международным участием «Магнитный резонанс и его приложения» (Санкт-Петербург, 2010); Семинар «Нефтегазопромысловая геология и геофизика» (Тюмень, 2012); VIII Всероссийский научно-технический семинар «Некрасовские чтения-2012: Природные геотехнические системы в криолитозоне. Проблемы, задачи и современные пути их решения» (Тюмень, 2012); X Международная конференции по мерзлотоведению (Салехард, 2012); Международная конференция “Криология Земли: XXI век” (Пущино, Россия, 2013); Всероссийская конференция “Газовые гидраты в экосистеме Земли’ 2014” (Новосибирск, 2014); 8-я Международная конференция по газовым гидратам (Пекин, 2014).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано семнадцать работ, в том числе шесть работ в изданиях, включённых в Перечень ВАК РФ, получено два патента РФ №2473850 и №2458733 на изобретения.

**Личный вклад соискателя.** Основной объем экспериментальных исследований и обработка полученных результатов выполнялись автором лично, либо совместно с научным руководителем.

Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю к. ф.-м. н. Поденко Л.С. за постановку научной проблемы, консультации и помощь в выполнении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов и формулировке выводов; искренне благодарит всех коллег за обсуждение результатов работ, полученных за время выполнения исследований в Институте криосферы Земли СО РАН, и помощь в проведении экспериментальных работ. Автор выражает благодарность всем своим соавторам по совместным публикациям за ценные советы и замечания при обсуждении полученных результатов.

Особую признательность автор выражает академику Мельникову В.П. и профессору Нестерову А.Н. за внимание и интерес к теме исследований и поддержку, проявленную на всех этапах выполнения диссертационной работы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 112 страницах, включает 61 рисунок и 13 таблиц. Список литературы содержит 109 наименований.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, раскрывается научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных, отражающих современные представления о микрокапельной системе “сухая вода”, “сухой гель”, гидрогель поливинилового спирта, включая поведение этих систем при образовании, плавлении льда, использование этих систем для решения задач геокриологии.

“Сухая вода”, “сухой гель” - это свободно сыпучий порошок, полученный при смешении с большой скоростью в атмосфере воздуха, обычной воды (при приготовлении “сухой воды”) либо гидрогеля полимера (при приготовлении “сухого геля”) и гидрофобизированного нанокремнезема (Сarter et al., 2010). Замерзание воды в дисперсиях “сухая вода”, “сухой гель” приводит к формированию дисперсий льда, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнезёмом. Однако, до начала представленных исследований отсутствовали данные о строении полученных таким образом дисперсий льда.

Известно, что оттаивание замороженной “сухой воды” приводит к её частичному разрушению. Гораздо большей устойчивостью к фазовым превращениям воды обладает “сухой гель”, на основе концентрированного гидрогеля полисахаридов. Однако получение такой дисперсии (“сухого геля”) сопряжено со значительным расходом полимера (20 вес. %) и большими энергетическими затратами на перемешивание при получении дисперсии в связи с большой вязкостью водного раствора полимера. Известно, что кристаллизация воды в растворе поливинилового спирта понижает концентрацию спирта, необходимую для гелеобразования (Лозинский, 2002). Это создает предпосылки для снижения расхода полимера при замене полисахарида поливиниловым спиртом. Однако до начала представленных исследований отсутствовали данные о характере влияния гидрофобизированного кремнезема, поливинилового спирта на устойчивость (к замерзанию/оттаиванию воды) водных дисперсий, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом, поливиниловым спиртом.

Анализ литературного материала позволил уточнить проблему, определить цель и сформулировать задачи настоящего исследования.

**Вторая глава\_«Экспериментальная часть»** содержит обоснование выбора объектов исследования, краткую характеристику используемых материалов, описание используемого оборудования и экспериментальных установок, методик анализа и обработки данных.

В качестве объектов исследования использовались дисперсии льда, полученные замораживанием “сухой воды” либо водных дисперсий поливинилового спирта (ПВС). Дисперсии стабилизировали гидрофобизированным нанокремнеземом торговой марки Evonik Industries AG - Аэросил R 202 (далее аэросил).

Для изучения строения, образования и устойчивости дисперсий льда, стабилизированных гидрофобным аэросилом, поливиниловым спиртом были привлечены дифференциальный термический анализ (ДТА), оптическая микроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Схема установки, используемой для замораживания водных дисперсий и изучения температурных условий образования и плавления льда, приведена на рис.1. Основными её элементами являются металлическая (6) и стеклянная (7) ячейки, помещенные в программируемый термостат (1) и компьютерная система (цифровой преобразователь сигнала (ЦПС) (4) и компьютер (5)) сбора и обработки показаний датчиков температуры (3), расположенных внутри и снаружи (вблизи внешней поверхности) ячеек. В качестве ячеек использовались реакторы для приготовления газовых гидратов.

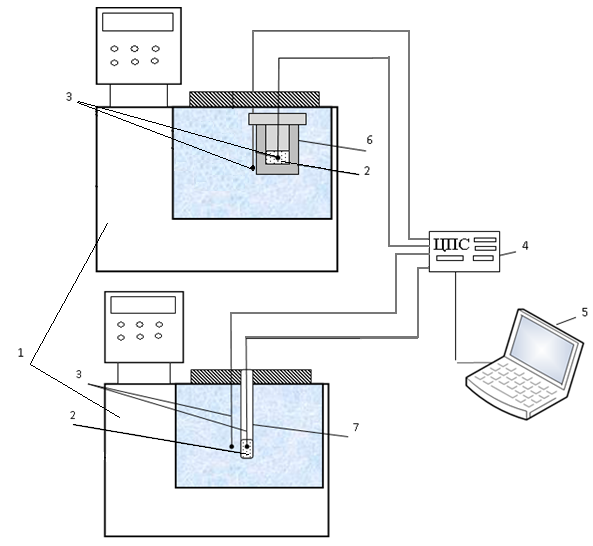


Рис. 1 Схема экспериментальной установки для проведения исследований замерзания/оттаивания водных дисперсий: термостат – 1, исследуемый образец – 2, термодатчики – 3, цифровой преобразователь сигнала – 4, компьютер - 5, металлический реактор – 6, стеклянный реактор -7

Это позволяло изучать процессы образования, таяния льда в температурных условиях, которые задавались при приготовлении гидратов. Металлический реактор предназначен для получения гидратов природного газа. Стеклянный реактор использовался не только для проведения термометрических измерений, но и для ЯМР-измерений. Для этого стеклянный реактор помещался в ячейку ЯМР-релаксометра.

Образцы “сухой воды”, дисперсий водного раствора ПВС готовились с помощью блендера Braun MX2050. Для этого в блендер заливалась вода либо водный раствор ПВС, засыпался порошок гидрофобного аэросила, и эта смесь перемешивалась при скорости вращения вала двигателя 18750 об/мин в течение 60 с.

**В\_третьей главе «Результаты и их обсуждение»** содержится описание и анализ экспериментальных данных, полученных при изучении строения замороженной “сухой воды” и замороженных водных дисперсий поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобным аэросилом, и определения их устойчивости к циклам замерзания/оттаивания воды.

Дисперсии льда, стабилизированные гидрофобным аэросилом, были приготовлены двумя способами: путём замораживания “сухой воды” либо дисперсий гидрогеля ПВС; измельчением смеси замороженной воды либо замороженного гидрогеля ПВС с гидрофобным аэросилом. Массовую долю гидрофобного аэросила в образцах варьировали от 3 до 15 мас. %.

Замерзание водных микрокапельных систем может происходить при температурах на десятки градусов ниже температуры плавления льда. В этой связи нами определены температурные условия образования и плавления льда в “сухой воде” с использованием методов ЯМР и ДТА.

С помощью ЯМР определено изменение содержания незамерзшей воды (жидкой воды) в дисперсии “сухая вода” с содержанием аэросила 5 мас. % при её охлаждении от 278,0 К до 253,0 К и затем нагреве до 278,0 К с постоянной скоростью.

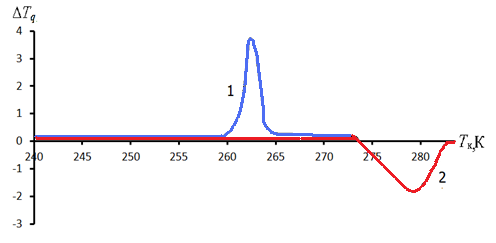
По данным ЯМР измерений (рис. 2, кривая 1) вода в дисперсии “сухая вода” начала замерзать при охлаждении до 265,5 К. При температуре 253,0 К содержание жидкой воды достигло нулевой отметки, практически вся вода перешла в лед. При нагревании до 273,2 К наблюдали первые признаки появления жидкой воды, свидетельствующие о начале плавления льда. Таким образом, жидкая вода в дисперсии при отрицательных температурах находилась в неравновесном переохлажденном состоянии.

Следует отметить качественно иной характер замерзания воды в дисперсии “сухая вода” по сравнению с обычной водой. При охлаждении дистиллированной воды наблюдается резкое снижение содержания жидкой воды на начальной стадии ее кристаллизации (рис. 2, прерывистая линия).

Рис. 2 Изменение доли жидкой воды (по отношению к суммарному ее содержанию) при охлаждении, нагревании образца “сухой воды” (сплошная линия), образца объемной воды (прерывистая линия). Содержание аэросила в “сухой воде” 5 мас. %. Скорость изменения температуры 0,2 К/мин. Содержание воды 0,25 г.

Появление жизнеспособного зародыша льда в объемной воде приводит к дендритной кристаллизации льда по всему объему воды (Голубев, 1976; Голубев, 1976). Для “сухой воды” характерна низкая начальная скорость замерзания воды. Это свидетельствует о том, что процесс образования льда после появления жизнеспособного зародыша затрагивает лишь отдельные капли воды.

Для изучения характера влияния аэросила на степень переохлаждения воды в дисперсии “сухая вода” нами получены термограммы охлаждения и нагрева “сухой воды” - изменение отклонения температуры образца (*Т*о) от температуры в криостате (*Т*к) Δ*Тq*= *Т*о – *Т*к, в зависимости от температуры в криостате. На термограммах образцов “сухой воды” наблюдали появление интенсивных экзотермических пиков, обусловленных нагревом образца в результате выделения тепла при замерзании воды (рис. 3 линия 1), и эндотермических пиков, обусловленных поглощением тепла в результате плавления льда (рис. 3 линия 2).



охлаждение

нагревание

Рис. 3 Термограммы охлаждения (1) и нагрева (2) “сухой воды” с содержанием гидрофобного аэросила 5 мас. %. Скорость охлаждения и нагрева 0,1 К/мин

С помощью полученных термограмм мы определили температуру начала замерзания воды (пороговую температуру замерзания воды – *T*п) – температуру при которой фиксируются первые признаки замерзания воды и температуру плавления льда (*T*пл) в дисперсии “сухая вода”. Рассчитанные нами средние значения переохлаждения воды (*T*п - *T*пл) в дисперсии “сухая вода” изменялись от 6 до 9 К, в зависимости от содержания аэросила (табл.1).

Табл. 1 Степень переохлаждения воды (0,25 г) в дисперсии “сухая вода” при её охлаждении со скоростью 0,5 К/мин в стеклянном реакторе

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Содержание аэросила, мас.% | Среднее значение пороговой температуры замерзания воды, К | Среднее значение  переохлаждения,  К |
| 5 | 264 | 9±1 |
| 10 | 267 | 6±1 |
| 15 | 267 | 6±1 |
| 0\* | 238 | 34±2 |

\* Эмульсия вода в масле (ПЭС 5)

Средний размер микрокапель дисперсной фазы “сухой воды” изменялся от 4 до 12 мкм в зависимости от содержания аэросила. Величина переохлаждения воды в каплях размером порядка 10 мкм, не контактирующих с твёрдыми частицами превышает 30 К (Скрипов, 1972).

Факт значительного уменьшения степени переохлаждения воды, контактирующей с гидрофобным аэросилом, по сравнению с водой, не контактирующей с твердыми частицами, свидетельствует о том, что гидрофобный аэросил инициировал нуклеацию льда в “сухой воде”.

Исходная “сухая вода” является сыпучей дисперсной системой. Известно, что замораживание влажных дисперсных систем часто приводит к потере их сыпучести и изменению плотности в результате смерзания частиц их дисперсной фазы. Это в сильной степени меняет свойства и поведение дисперсий. В частности, уменьшение плотности дисперсии льда приводит к росту её теплопроводности и, как следствие, снижается эффективность использования дисперсии льда для теплоизоляции грунтов.

Мы определили плотность замороженной “сухой воды” с содержанием аэросила 3, 5, 10 и 15 мас.%. Для этого образцы “сухой воды” массой 7 г. помещались в стеклянную ёмкость и охлаждались до 253,0 К. Наблюдение за уровнем засыпки “сухой воды” показали, что замораживание “сухой воды” не приводило к заметному изменению объема дисперсии. Это свидетельствовало о равенстве плотностей исходной и замороженной “сухой воды”. Плотность замороженной “сухой воды”, определённая взвешиванием, изменялась в пределах от 0,2 до 0,7 г/см3 в зависимости от содержания аэросила (табл. 2).

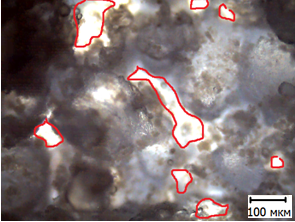
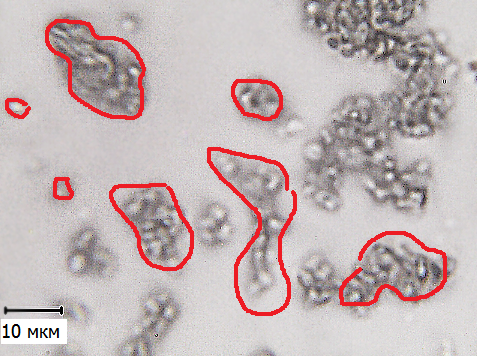
Табл. 2 Плотность замороженной “сухой воды”

|  |  |
| --- | --- |
| Содержание гидрофобного аэросила, мас.% | Плотность, г/см3 |
| 3 | 0,6±0,07 |
| 5 | 0,5±0,05 |
| 10 | 0,3±0,01 |
| 15 | 0,2±0,005 |

Замороженная “сухая вода”, с содержанием гидрофобного аэросила 3  и 5 мас. %, после её извлечения из стеклянной емкости представляла собой твердую на ощупь массу и небольшое количество белого порошка. Образцы с содержанием гидрофобного аэросила 10 и 15 мас. % рассыпались на отдельные куски при попытке взять замороженную “сухую воду” в руку. Таким образом, замороженная “сухая вода” представляет собой сыпучий порошок и (или) твердую массу.

Просеиванием через сито, мы определили массовую долю сыпучего порошка, входящего в состав замороженной “сухой воды”, с размером частиц менее 0,005 м. В составе замороженной “сухой воды” с содержанием гидрофобного аэросила 3  и 5 мас. % массовая доля сыпучего порошка с размером частиц менее 0,005 м составляла 0,06 и 0,2 соответственно. Твердая масса замороженной “сухой воды” с содержанием гидрофобного аэросила 3  и 5 мас.% состояла изо льда на 97 и 95 мас. % соответственно и имела пористую структуру как на рис. 4b с пористостью 35±5% и 50 ±5% соответственно.

“Сухая вода”, с содержанием аэросила 15 мас. % состояла полностью из сыпучего порошка с частицами размером меньше 0,005 м. В случае “сухой воды” с содержанием аэросила 10 мас. % масссовая доля порошка с частицами размером менее 0,005 м составила 0,94. При этом размер частиц льда дисперсной фазы замороженной “сухой воды” (рис. 5b) существенно превосходил размер капель воды в исходной “сухой воде” (рис. 5а). Это свидетельствовало о формировании значительно более крупных, по сравнению с исходными водными частицами, частиц льда в результате замерзания “сухой воды”.



b

a

**b**

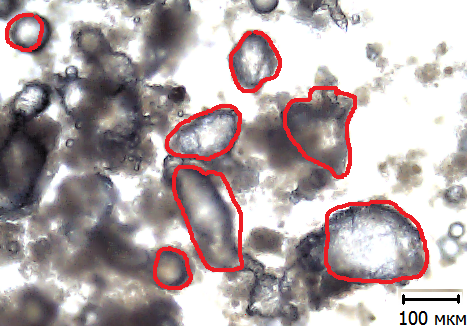
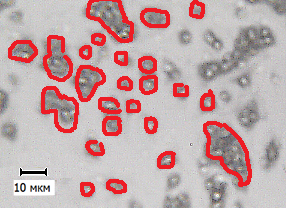
**лед**

**лед**

**Поровое пространство**

**Водные частицы**

Рис. 4 Исходная (а) и замороженная (твердая масса) (b) “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила 3 мас. %

****

b

**Водные частицы**

a

**лед**

Рис. 5 Водные частицы в исходной (а) и частицы льда в замороженной (b) “сухой воде” с содержанием гидрофобного аэросила 10 мас. %

Для изучения устойчивости “сухой воды” к циклам замерзания/оттаивания мы провели эксперименты по многократному замерзанию/оттаиванию “сухой воды”.

Цикл замерзания/оттаивания включал замораживание образца “сухой воды” со скоростью 0,5 К/мин до температуры 253,0 К в программируемом криостате, выдерживание образца при температуре 253,0 К в течении 24 часов, и затем оттаивание при комнатной температуре 298,0 К в течение 24 часов.

Два цикла замерзания/оттаивания “сухой воды” с содержанием аэросила 3 и 5 мас. % привели к заметному расслоению “сухой воды” на жидкую воду и дисперсию воды, стабилизированную гидрофобным аэросилом. “Сухая вода” с содержанием аэросила 10 мас. % не расслоилась. При этом средний размер водных частиц дисперсной фазы “сухой воды” увеличился почти в два раза. Это свидетельствовало об объединении отдельных водных микрочастиц дисперсной фазы “сухой воды”.

С целью повышения устойчивости водных дисперсий, стабилизированных гидрофобным аэросилом, мы заменили воду гидрогелем ПВС. Для этого использовали два разных подхода. Это быстрое перемешивание в блендере (скорость вращения вала двигателя 18500 об/мин) гидрогеля, содержащего 5 мас. % ПВС, гидрофобного аэросила (5 мас.%) и воздуха, и измельчение смеси замороженного гидрогеля ПВС, содержащего 5 мас. % ПВС, вместе с гидрофобным аэросилом (5 и 8 мас.%). В первом случае получили пастообразную дисперсию, замораживание которой приводило к формированию твердой массы, с плотностью близкой к плотности монолитного льда. Во втором случае формировалась свободно сыпучая дисперсия замороженного гидрогеля ПВС, которая сохраняла сыпучесть и после оттаивания льда.

Нами проведено несколько циклов замерзания/оттаивания сыпучей дисперсии. Для этого образцы дисперсии объемом примерно 100 мл помещали в холодильный шкаф, где их выдерживали при температуре 253 К в течение 24 часов. После этого образец извлекали из холодильного шкафа, и дисперсия оттаивала при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем цикл замерзания/оттаивания повторяли. В отличие от “сухой воды”, водная дисперсия ПВС с содержанием аэросила 5 мас. % не расслоилась, после проведения двух циклов замерзания/оттаивания. Водная дисперсия ПВС с содержанием аэросила 8 мас. % сохранила устойчивость после проведения восьми циклов замерзания/оттаивания.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Установлено, что замороженная “сухая вода” с содержанием гидрофобного аэросила не более 5 мас. %, состоит преимущественно из сплошного пористого ледяного тела. При содержания стабилизатора в “сухой воде” более 5 мас.% часть замороженной “сухой воды” имеет консистенцию сыпучего порошка, доля которого возрастает с увеличением содержания гидрофобных наночастиц стабилизатора.
2. Показано, что гидрофобный аэросил инициирует нуклеацию льда в “сухой воде”. Благодаря этому степень переохлаждения воды в микрокаплях дисперсной фазы “сухой воды” уменьшается примерно на два десятка градусов по сравнению с водой, не контактирующей с твердыми частицами.
3. Показана возможность повышения устойчивости “сухой воды” к циклам замерзания/оттаивания за счет увеличения содержания гидрофобного аэросила. Так “сухая вода” с содержанием стабилизатора 3 и 5 мас.% расслаивалась после проведения одного цикла замерзания/оттаивания, но сохраняла устойчивость после двух циклов замерзания/оттаивания при содержании стабилизатора 10 мас. %.
4. Установлено, что замена воды на водный 5% раствор поливинилового спирта в водной дисперсии, стабилизированной гидрофобным аэросилом, приводит к значительному повышению устойчивости этой дисперсии к циклам замерзания/оттаивания. Так дисперсия 5% раствора поливинилового спирта с содержанием гидрофобного аэросила 8 мас.% не расслаивалась после проведения восьми циклов замерзания/оттаивания.

**Основные публикации по теме диссертации**

1. Поденко Л.С., **Комиссарова (Молокитина) Н.С.**, Шаламов В.В., Кислицын А.А.Замерзание воды в дисперсии гидрофобного кремнезема по данным протонной магнитной релаксационной спектроскопии // Вестник ТюмГУ, 2010.- №6. - С. 4-11.
2. Поденко Л. С., Нестеров А. Н., **Комисcарова Н. С. (Молокитина Н.С.)**, Шаламов В. В., Решетников А. М.,. Ларионов Э. Г. Протонная магнитная релаксация в дисперсной наносистеме «сухая вода» // Журнал прикладной спектроскопии, 2011.- Том 78.- №2. - C. 282-287.
3. Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н., **Комисарова Н.С. (Молокитина Н.С.)**, Шаламов В.В., Решетников А.М., Ларионов Э.Г. Замораживание капель воды в дисперсии “сухая вода” // Криосфера Земли, 2011.- Том XV.- № 2.- С. 21–28.
4. Поденко Л.С., **Молокитина Н.С**., Шаламов В.В. Новый класс дисперсий воды, устойчивых к замерзанию–оттаиванию // Криосфера Земли, 2011.- Том XV.- № 4.- С. 58-60.
5. Поденко Л.С., Шаламов В.В., **Молокитина (Комиссарова) Н.С.** Протонная магнитная релаксация в дисперсии “сухая вода” **//** Тезисы VII международная молодежная конференция Ядерно-магнитный резонанс его приложения в г. Санкт-Петербург, Россия.- 2010.
6. Поденко Л.С., **Молокитина Н.С** Влияние твердых частиц на измельчение льда // Труды X Международной конференции по мерзлотоведению, Салехард, 2012.- Том III.- С.423-426.
7. Поденко Л.С., **Молокитина Н.С.** «Сухая вода» и «твердый газ» // ХолодОК!, 2012.- №1(8).- С. 92-94.
8. Шаламов В.В., Поденко Л.С., **Молокитина Н.С.** Образование, диссоциация гидратов пропана в “сухой воде” по данным дифференциально-термического анализа // Всероссийская научно-практическая конференция «Теоретические и практические аспекты исследований природных и искусственных газовых гидратов», Якутск, Россия.- 2011.
9. Поденко Л.С., Драчук А.О., **Молокитина Н.С.** Влияние включений переохлажденной воды на устойчивость метастабильных газовых гидратов // Материалы международной конференции “Криология Земли: XXI век”, Пущино, Россия.- 2013.- С. 126 – 127.
10. Поденко Л.С., Драчук А.О., **Молокитина Н.С.** Устойчивость “сухой воды” к замерзанию/ оттаиванию, образованию/ диссоциации газовых гидратов // Материалы международной конференции “Криология Земли: XXI век”, Пущино, Россия.- 2013.- С. 127 – 128.
11. Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Драчук А.О., **Молокитина Н.С.**, Решетников А.М. Образование гидратов пропана в замороженной «сухой воде»// Журнал прикладной химии, 2013.- Т. 86.- Вып. 10.- C. 1552-1558.
12. Поденко Л.С., Драчук А.О., **Молокитина Н.С.** Влияние замерзания переохлажденной воды на устойчивость метастабильных дисперсных гидратов, полученных из “сухой воды” // ТМНМС "Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника", Тюмень: ТюмГУ.- 2014г. - Вып. VII.- С. 31-35.
13. Поденко Л.С., Драчук А.О., **Молокитина Н.С.**, Решетников А.М. Влияние процессов замерзания/оттаивания воды, образования/диссоциации газовых гидратов на“сухую воду” // ТМНМС "Теплофизика, гидрогазодинамика, теплотехника", Тюмень: ТюмГУ.- 2014г. - Вып. VII.- С. 35-40.
14. Власов В.А., Драчук А.О., Мадыгулов М.Ш., **Молокитина Н.С.,** Нестеров А.Н., Поденко Л.С., Решетников А.М. Метастабильные состояния при диссоциации газовых гидратов при отрицательных температурах: устойчивость и механизмы роста / Тезисы доклада конференции “Газовые гидраты в экосистеме Земли’ 2014”, Новосибирск.- 2014.- С. 23.
15. Драчук А.О., **Молокитина Н.С**., Нестеров А.Н., Поденко Л.С., Решетников А.М. Механизмы диссоциации газовых гидратов, полученных из “сухой воды”, при отрицательных температурах / Тезисы доклада конференции “Газовые гидраты в экосистеме Земли’ 2014”, Новосибирск.- 2014.- С. 79.
16. Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Драчук А.О., **Молокитина Н.С.,** Решетников А.М. Механизмы диссоциации при отрицательных температурах газовых гидратов, полученных из “сухой воды” // Журнал физ. химии, 2014.- Т. 88. - № 7-8.- С.1257-1263.
17. **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 eighth international conference Gas Hydrates (ICGH) of Beijing, July 28-August 2.- 2014.

**Патенты**

1. Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н., **Молокитина Н.С.**, Шаламов В.В. Способ стабилизации водной дисперсии. Патент № 245833 РФ, МПК: B01F 17/38. Заявитель и патентообладатель ИКЗ СО РАН. - № 2011125970/0. Заявл. 23.06.2011. Опубл. 20.08.2012 , Бюл. № 23.
2. Мельников В.П., Поденко Л.С., Нестеров А.Н., Шаламов В.В., **Молокитина Н.С.** Способ диспергирования льда. Патент №2473850 РФ, МПК: F25С 5/02, B02C 19/00. Заявитель и патентообладатель ИКЗ СО РАН. №2011125973/13. Заявл. 23.06.2011. Опубл. 27.01.2013. Бюл. №3.