

СТРОЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ ЛЬДА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ДОБАВКОЙ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОФОБИЗИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА – НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ФОРМЕ ГИДРАТОВ

Мельников В.П.^{1,2}, Нестеров А.Н.^{1,2}, Поденко Л.С.¹, Драчук А.О.¹,
Молокитина Н.С.¹, Решетников А.М.^{1,2}

¹*Институт криосферы Земли СО РАН, Тюмень, Россия,*

²*Тюменский государственный нефтегазовый университет, Тюмень, Россия
nesterov@ikz.ru*

Газовые гидраты – кристаллические соединения, состоящие из молекул воды и вещества, которое при нормальных условиях (н.у., 0 °С и 1 атм), как правило, является газом. В одном объеме газовых гидратов при н.у. содержится до 160 объемов газа, что делает их привлекательными для применения в активно разрабатываемых в настоящее время альтернативных технологиях транспортирования, хранения и утилизации природных и попутных нефтяных газов в форме газовых гидратов [1,2].

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

Развитие газогидратных технологий на современном этапе тормозится отсутствием эффективных способов получения газовых гидратов, обеспечивающих высокую скорость и степень превращения воды в гидрат.

Недавние исследования показали, что решение проблемы возможно, если для получения гидратов использовать микродисперсию «сухая вода» – микрокапли воды (до 98 мас.%) в среде гидратообразующего газа, слиянию которых препятствует добавка наночастиц гидрофобизированного кремнезема [3,4]. Однако поведение «сухой воды» при температурах ниже 0 °С, и особенно при фазовых превращениях, связанных с кристаллизацией/плавлением водной фазы, остается плохо изученным и мало понятным.

Переход жидкой фазы «сухой воды» в лед приводит к формированию дисперсии льда, стабилизированной гидрофобизированным кремнеземом [5,6]. Известно, что уменьшение размера частиц дисперсии льда приводит к существенному увеличению скорости и степени перехода льда в гидрат [7]. Однако никогда прежде не изучался характер влияния на размер частиц дисперсий льда, стабилизированных гидрофобизированным кремнеземом, способов и условий приготовления данных дисперсий.

Материалы, полученные на основе дисперсной воды, стабилизированной гидрофобизированным кремнеземом, частично разрушаются при замораживании/оттаивании в связи с кристаллизацией/плавлением льда [6,8]. Получить микрокапельную водную дисперсию, устойчивую к фазовым превращениям воды, можно, заменив воду концентрированным гидрогелем полисахарида [9]. Однако, получение такой дисперсии («сухого геля») сопряжено со 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 (ПВС) понижает концентрацию полимера, необходимую для гелеобразования [10]. Это создает предпосылки для снижения расхода полимера при замене полисахарида поливиниловым спиртом. Кроме того, ПВС является недорогим, экологически безопасным, безвредным для человека водорастворимым полимером.

Нами с привлечением методов оптической микроскопии и ситового анализа изучено влияние способов и условий приготовления дисперсного льда на размер частиц образующейся дисперсии. В качестве стабилизирующей добавки использовались наночастицы гидрофобизированного кремнезема. Изучено поведение дисперсии «сухая вода» и гидрогеля ПВС, стабилизированного наночастицами гидрофобизированного кремнезема, при образовании/плавлении льда в дисперсии и гидрогеле.

Экспериментальная часть

Для приготовления «сухой воды» использовались дистиллированная вода и гидрофобный пирогенный диоксид кремния (далее стабилизатор), выпускаемый фирмой Evonik Industries AG под торговым названием Aerosil® R202 (далее аэросил) с удельной поверхностью (БЭТ) $100 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпной плотностью 50 г/л и содержанием углерода 3.5-5.0 мас.%. «Сухую воду» получали смешивая дистиллированную воду и стабилизатор (от 5 до 15 мас.%) в воздушной среде в бытовом блендере Braun VX2050 со скоростью 18700 оборотов в минуту в течение 60 сек. Масса смеси задавалась равной 100 г. Аналогичная методика получения «сухой воды» использовалась ранее в работах [3,4]. Полученная «сухая вода» имела вид свободно сыпучего порошка (рис.1) с насыпной плотностью от 0.3 до 0.6 г/см^3 в зависимости от содержания стабилизатора в «сухой воде».

Средний размер капель воды дисперсной фазы «сухой воды» определяли методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [11]. ЯМР-релаксационные измерения выполнены на импульсном релаксометре Niumag MicroMR с резонансной частотой 20 МГц при температуре стабилизации магнита релаксометра 32°C . В эксперименте реализована импульсная последовательность CPMG для получения кривых спада ядерной намагниченности. Обработка кривых спада ядерной намагниченности проводилась с помощью процедуры обратного преобразования Лапласа, позволяющей получать распределение времени спин-спиновой релаксации T_2 [12]. Относительная погрешность определения ЯМР-релаксационных параметров не превышала 7%.

Распределение T_2 «сухой воды» имеет три компоненты (рис. 2). По этой причине мы рассчитывали средневзвешенное время релаксации T_{2c} с помощью выражения:



Рис. 1. «Сухая вода». Содержание аэросила 5 мас.%

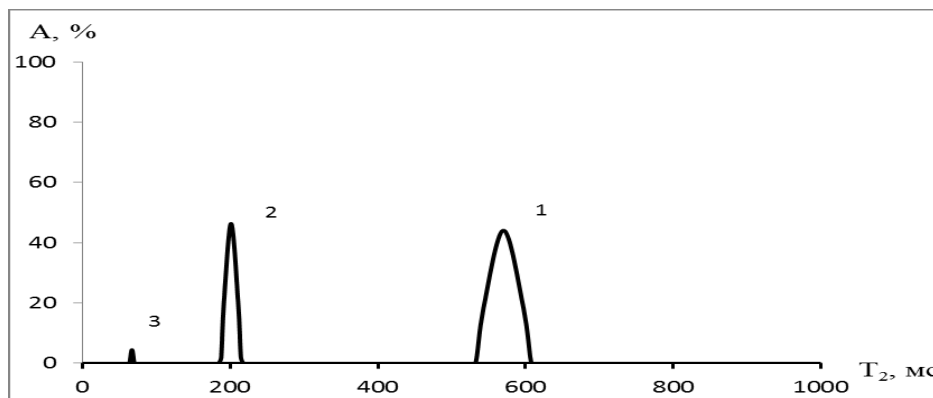


Рис. 2. Распределение времени релаксации T_2 «сухой воды» с содержанием аэросила 5 мас. %

$$T_{2c} = \frac{1}{\sum_{i=1}^3 A_i} \sum_{i=1}^3 A_i \cdot T_{2i}$$

где A_i – интегральная интенсивность i -ой компоненты распределения, T_{2i} – наиболее вероятное время T_2 для i -ой компоненты распределения.

Средний размер капель воды (l) в дисперсии «сухая вода» рассчитывался с помощью выражения [11]:

$$\frac{1}{T_{2c}} = \frac{1}{T_{2v}} + \frac{\gamma}{l^2}$$

где T_{2v} – время спин-спиновой релаксации объемной воды (2с), T_{2c} – средневзвешенное время спин-спиновой релаксации «сухой воды»; γ – константа, не зависящая от l величина (55 мкм²/с).

Дисперсии льда получали двумя способами: 1) замораживанием «сухой воды»; 2) механическим измельчением смеси льда с добавкой стабилизатора.

«Сухую воду», предназначенные для ситового анализа, замораживали в холодильной камере при -20 °С в течение суток.

Измельчение льда проводили в холодильной камере при температуре -20 °С в течение 60 с. Установлено, что это время являлось оптимальным для получения дисперсий с наименьшим размером частиц льда. Лёд, приготовленный из дистиллированной воды, измельчали с помощью диспергатора Mama J 26. Лед, полученный замораживанием водного раствора ПВС, обладает большей прочностью по сравнению со льдом, приготовленным замораживанием дистиллированной воды. По этой причине для его измельчения использовался более мощный диспергатор Braun VX2050. Это обеспечивало получение дисперсий из замороженного водного раствора ПВС с размером частиц льда, сопоставимым с размером частиц, образующихся при измельчении льда, приготовленного из дистиллированной воды.

Раствор ПВС готовился по методике, описанной в [13]. Концентрация полимера 5 мас. % является оптимальной для использования водного геля ПВС в прикладных целях [13]. Растворы с концентрацией менее 5 мас. % не обеспечивали образование структуры криогеля, а с большими концентрациями обладали высокой вязкостью (более 50 мм²/с), что затрудняло использование раствора.

Распределение частиц по размерам для дисперсий льда определяли ситовым методом, используя набор сит с размером ячеек 700, 500, 400, 160, 140, 80 мкм. Дисперсии льда просеивали на вибростенде ПЭ-6700 в течение 30 минут при температуре -20 °С. Кривые распределения частиц по размерам строились по методике, описанной в [14].

Поведение «сухой воды» при кристаллизации/плавлении льда изучено при ее замораживании/оттаивании. С этой целью исследуемые образцы «сухой воды» подвергались охлаждению/нагреванию с постоянной скоростью в программируемом криотермостате КРИО-ВТ-06.

Результаты и обсуждение

Замерзание воды в микрокапельных системах, к которым также относится дисперсия «сухая вода», может происходить при переохлаждениях на десятки градусов ниже температуры плавления льда. В этой связи мы определили температурные условия кристаллизации водной фазы «сухой воды» с помощью дифференциального термического анализа (ДТА).

Для этого образец «сухой воды» массой 7 грамм загружали при комнатной температуре в металлический сосуд объемом 60 см³ (далее реактор). Затем реактор охлаждали в криостате со скоростью 0.033 градуса в минуту до температуры -20 °С.

На рис. 3 приведены полученные нами термограммы охлаждения «сухой воды» с содержанием аэросила 5, 10 и 15 мас.%. На графике величина ΔT_q , определяемая как разница температуры образца (T_o) и температуры в криостате (T_k) $\Delta T_q = T_o - T_k$, представлена как функция температуры в криостате.

При охлаждении реактора с образцом «сухой воды», содержащим 5, 10 или 15 мас.% аэросила, до температуры -7.1, -6.6 или -6.2 °С соответственно, разница температуры образца и температуры в криостате обусловлена лишь тепловой инерционностью реактора с образцом. В этом случае величина ΔT_q не превышала 0.3 градуса. Сразу ниже каждой из указанных температур для соответствующих образцов наблюдали резкое увеличение ΔT_q в результате выделения тепла фазового перехода при образовании льда в «сухой воде» (рис. 3). Затем разница температуры «сухой воды» и температуры в криостате уменьшалась и при температуре ниже -10 °С не превышала значений ΔT_q в отсутствие кристаллизации льда (0.3 градуса). Это свидетельствовало о завершении кристаллизации водной фазы «сухой воды» при её охлаждении до -10 °С.

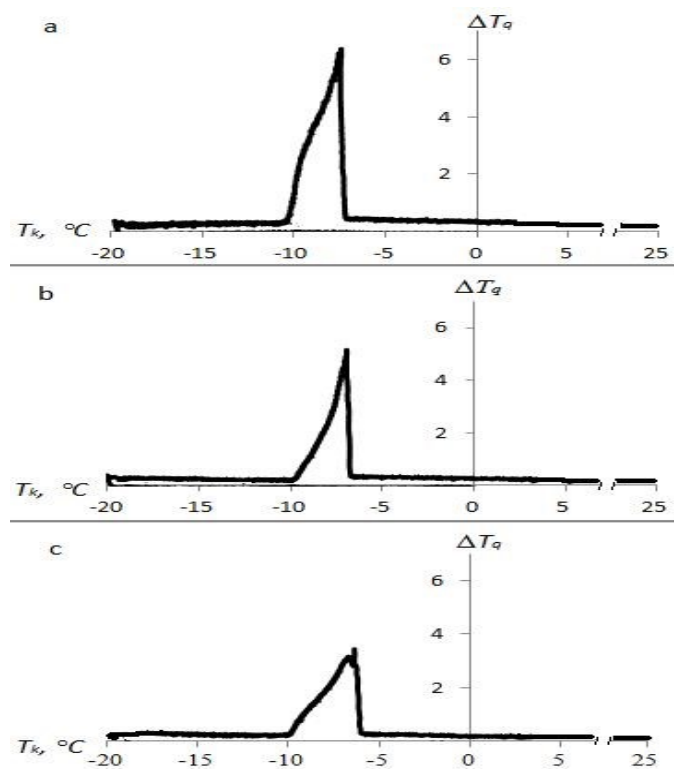


Рис. 3. Термограммы охлаждения «сухой воды» с содержанием аэросила 5 мас.% (а); 10 мас.% (б); 15 мас.% (с). Скорость охлаждения 0.033 градуса в минуту.

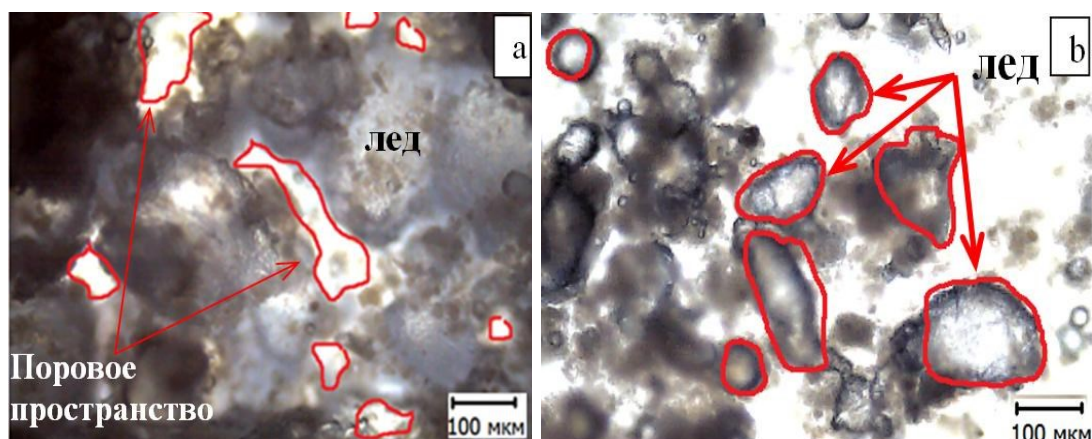


Рис. 4. Замороженная «сухая вода» с содержанием аэросила 3 мас.% (а) и 10 мас.% (b).

Для установления характера влияния содержания стабилизатора на дисперсность льда, полученного из «сухой воды», мы заморозили образцы «сухой воды» с содержанием аэросила 3, 5, 10 и 15 мас.%, охладив их до температуры -20°C .

Замороженная «сухая вода» с содержанием стабилизатора 3 и 5 мас.% представляла собой сплошное пористое тело (рис. 4а) с небольшой примесью сыпучего материала в виде белого порошка. Доля порошка, состоящего преимущественно из частиц льда, увеличивалась при содержании в «сухой воде» стабилизатора выше 5 масс.% (рис. 4b). Образцы с содержанием стабилизатора 10 и 15 мас.% рассыпались на отдельные куски при попытке взять замороженную «сухую воду» в руку. Таким образом, замороженная «сухая вода» представляла собой сыпучий порошок и (или) твердую массу.

Просеиванием через сито с размером ячеек 700 мкм при температуре -20°C , мы определили массовую долю фракции порошка с размером частиц 0 - 700 мкм в составе замороженной «сухой воды». Полученные данные приведены в табл. 1. Массовая доля фракции частиц размером 0-700 мкм в замороженной «сухой воде» увеличилась от 0.06 до 1 при увеличении содержания стабилизатора в «сухой воде» от 3 до 15 мас.%.

Мы получили кривые распределения частиц льда по размеру для фракции порошка 0 - 700 мкм и содержащего 10 и 15 мас.% стабилизатора. Результаты приведены на рис. 5. Согласно полученным данным максимум кривой распределения частиц льда по размеру достигается вблизи 170 мкм для замороженной «сухой воды», содержащей как 10, так и 15 мас.% стабилизатора. Это свидетельствует о слабой зависимости размера частиц льда в порошке от содержания в нем стабилизатора. Однако рост содержания в «сухой воде» стабилизатора приводил к увеличению доли частиц льда размером менее 700 мкм (табл. 1) и, следовательно, к увеличению дисперсности льда, полученного путем замораживания «сухой воды».

Табл. 1. Массовая доля фракции частиц 0 - 700 мкм в замороженной «сухой воде».

Содержание аэросила, мас.%	Массовая доля фракции 0–700 мм, отн. ед
3	0.06
5	0.20
10	0.94
15	1

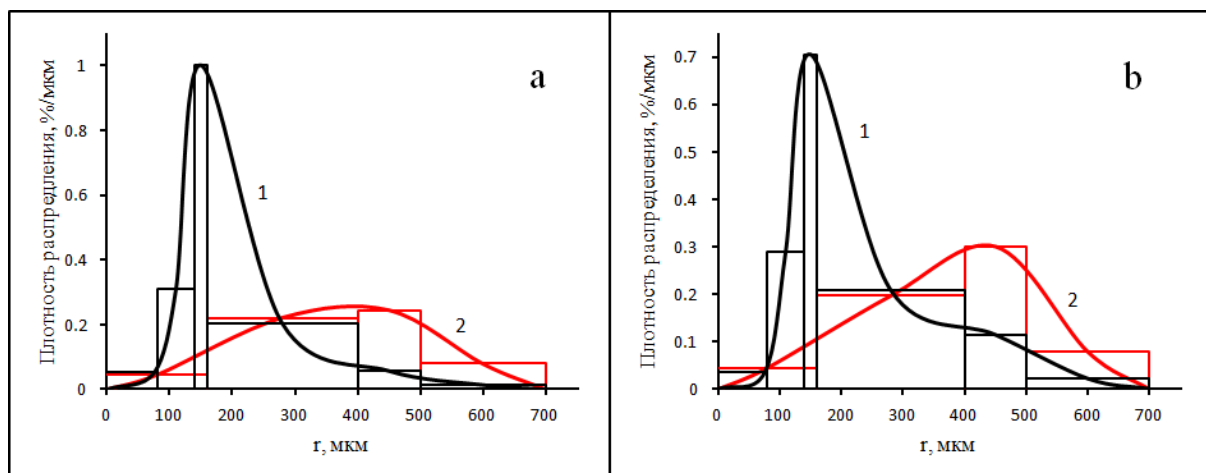


Рис. 5. Распределения частиц льда по размеру для фракции 0–700 мкм порошка замороженной «сухой воды» (1) и измельченного льда (2) с содержанием аэросила 10 мас.% (a) и 15 мас.% (b).

Для оценки влияния способа получения дисперсии льда (замораживание «сухой воды» или механическое измельчение льда) на размер частиц льда мы изучили кривые распределения частиц льда по размеру для дисперсий, приготовленных замораживанием «сухой воды» и механическим измельчением смеси льда и аэросила. Согласно полученным данным для дисперсий льда с содержанием аэросила 10 мас.% и более максимум кривой распределения частиц льда по размеру достигается вблизи 170 мкм для замороженной «сухой воды» и 400 мкм для измельченного льда (рис. 5). Это свидетельствует о большей дисперсности льда в замороженной «сухой воде», содержащей 10 и более мас.% аэросила, по сравнению с дисперсностью измельченного льда.

Для изучения поведения «сухой воды» при образовании/плавлении в ней льда нами проведены циклы заморзания/оттаивания «сухой воды», содержащей 3, 5 и 10 мас.% стабилизатора. Для этого «сухую воду» массой 250 мг загружали при комнатной температуре в стеклянную пробирку диаметром 10 мм. Затем пробирку с «сухой водой» помещали в программируемый криостат, где она охлаждалась до температуры -20 °С и выдерживали при этой температуре 24 часа (это обеспечивало кристаллизацию водной фазы «сухой воды»), затем нагревали до температуры 25 °С и выдерживали при этой температуре 24 часа. Затем цикл повторяли. Скорость охлаждения/нагрева задавали 0.5 градуса в минуту.

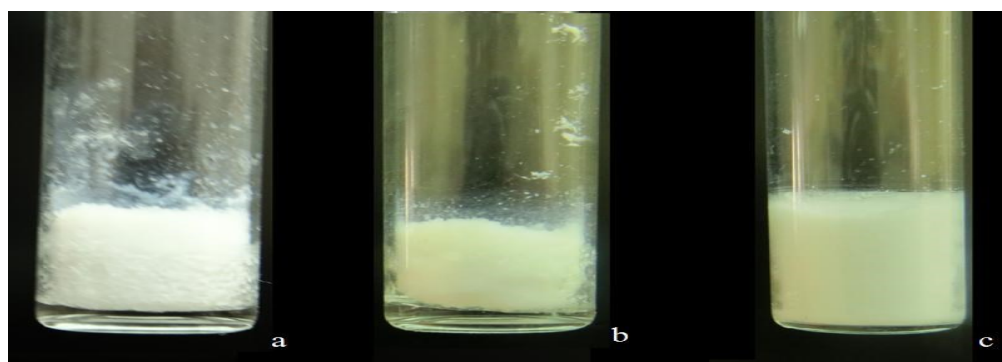


Рис. 6. «Сухая вода» после двух циклов заморзания/оттаивания. Содержание аэросила в «сухой воде» 3 мас.% - (a), 5 мас.% - (b); 10 мас.% - (c).

Табл. 2. Средний размер капель воды в дисперсии «сухая вода» с содержанием аэросила 10 мас.%. .

Система	Средний диаметр капель воды, мкм
«Сухая вода» до заморзания	5.5
«Сухая вода» после одного цикла заморзания/оттаивания	7.9
«Сухая вода» после двух циклов заморзания/оттаивания	8.9

После проведения двух циклов заморзания/оттаивания «сухая вода» с содержанием аэросила 3 и 5 мас.% расслоилась на жидкую воду и дисперсию воды, стабилизированную аэросилом (рис.6а,б). «Сухая вода» с содержанием аэросила 10 мас.% визуально не изменилась (рис.6с).

Для установления характера влияния циклов заморзания/оттаивания на размер капель воды в дисперсии «сухая вода» нами с использованием ЯМР [11] определен средний размер капель воды для дисперсии «сухая вода», содержащей 10 мас.% стабилизатора, до и после проведения циклов заморзания/оттаивания. Согласно полученным данным (табл. 2) размер капель воды для дисперсии «сухая вода» существенно увеличился (примерно на 60%) в результате проведения циклов заморзания/оттаивания. Сравнение размера капель воды в «сухой воде» (табл.2) и частиц льда, образованных в результате замораживания «сухой воды» (рис. 5), показывает, что кристаллизация льда при замораживании «сухой воды» приводит к укрупнению частиц дисперсной фазы замороженной «сухой воды». Последующее плавление льда сопровождалось уменьшением размера капель воды по сравнению с размером частиц льда в замороженной «сухой воде», что следует из сравнения данных, табл.2 с результатами, приведенными на рис.5. Из данных табл.2 следует также, что после двух циклов заморзания/оттаивания размер капель воды (~ 9 мкм) более чем в 1.5 раза превосходил размер исходных капель в «сухой воде» (~ 6 мкм). Это свидетельствовало о том, что процессы кристаллизации/плавления льда в «сухой воде» приводили к укрупнению капель воды.

С целью повышения устойчивости дисперсий льда мы армировали лед поливиниловым спиртом. Для этого использовали два разных подхода: 1 - быстрое перемешивание гидрогеля ПВС и стабилизатора с последующим замораживанием полученной смеси; 2 - измельчение предварительно замороженного гидрогеля ПВС.

По первому способу гидрогель массой 100 г, содержащий 95 г водного раствора ПВС концентрацией 5 мас.% и 5 г стабилизатора, перемешивали в диспергаторе со скоростью 18500 об/мин. Интересно отметить, что перемешивание гидрогеля и стабилизатора проводили при тех же условиях, как и при получении «сухой воды», однако в результате была получена пластичная дисперсия (рис. 7) в отличие от «сухой воды», имеющей консистенцию сыпучего порошка. Нами измерена плотность полученной дисперсии. Значение плотности ($0,86 \text{ г/см}^3$) оказалось близким к плотности 5% раствора ПВС ($0,98 \text{ г/см}^3$) и почти в полтора раза выше насыпной плотности «сухой воды» с содержанием аэросила 5 мас.% ($0,50 \text{ г/см}^3$). Это указывает на то, что основным компонентом пастообразной дисперсии является водный раствор ПВС. При этом, согласно проведенных нами измерений с помощью оптического микроскопа, раствор ПВС входит в состав полученной дисперсии в виде отдельных капель и их агрегатов микронного размера. По-видимому, адсорбция молекул ПВС на поверхности частиц аэросила привела к разрушению рыхлых самоассоциированных агрегатов аэросила, обеспечивающих низкую насыпную плотность «сухой воды» ($\sim 0.5 \text{ г/см}^3$) [15], и это привело к резкому увеличению плотности водной дисперсии. После охлаждения



Рис. 7. Дисперсия 5 % водного раствора ПВС, стабилизированного гидрофобным аэросилом. Содержание аэросила 5 мас. %

полученного образца до температуры -20°C и кристаллизации в нем льда объем исходного образца визуально не перетерпел существенных изменений. То есть плотность замороженной водной дисперсии ПВС была близка к плотности исходной дисперсии ($0,86 \text{ г/см}^3$). Это значение плотности лишь незначительно отличается от плотности объемного льда ($\sim 0,9 \text{ г/см}^3$), что указывает на низкую дисперсность полученной системы. Как следствие, такая система не сможет обеспечить высокую скорость образования газовых гидратов.

По второму способу, для повышения дисперсности льда, армированного ПВС, мы измельчили, предварительно замороженный водный раствор ПВС с добавкой стабилизатора. Для этого при температуре -20°C 100 г смеси замороженного раствора ПВС и стабилизатора измельчили в диспергаторе Braun VX2050. В результате измельчения формировалась свободно сыпучая дисперсия замороженного гидрогеля ПВС с насыпной плотностью от 0.3 до 0.6 г/см^3 в зависимости от содержания стабилизатора, которая сохраняла сыпучесть и после оттаивания льда. Нами проведено несколько циклов заморзания/оттаивания водных дисперсий ПВС, полученных измельчением замороженного водного раствора ПВС. Для этого образцы дисперсии ПВС объемом примерно 100 мл помещали в холодильный шкаф, где их выдерживали при температуре -20°C в течение 24 часов. После этого образцы извлекали из холодильного шкафа, и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем цикл заморзания/оттаивания повторяли. В отличие от “сухой воды”, водная дисперсия ПВС с содержанием аэросила 5 мас.% не расслоилась после проведения двух циклов заморзания/оттаивания (рис. 8). Водная дисперсия ПВС с содержанием аэросила 8 мас.% сохранила устойчивость после проведения восьми циклов заморзания/оттаивания. Таким образом, замена воды на водный 5% раствор поливинилового спирта в дисперсии, стабилизированной наночастицами гидрофобизированного нанокремнезёма, привела к значительному повышению устойчивости этой дисперсии к циклам заморзания/оттаивания.

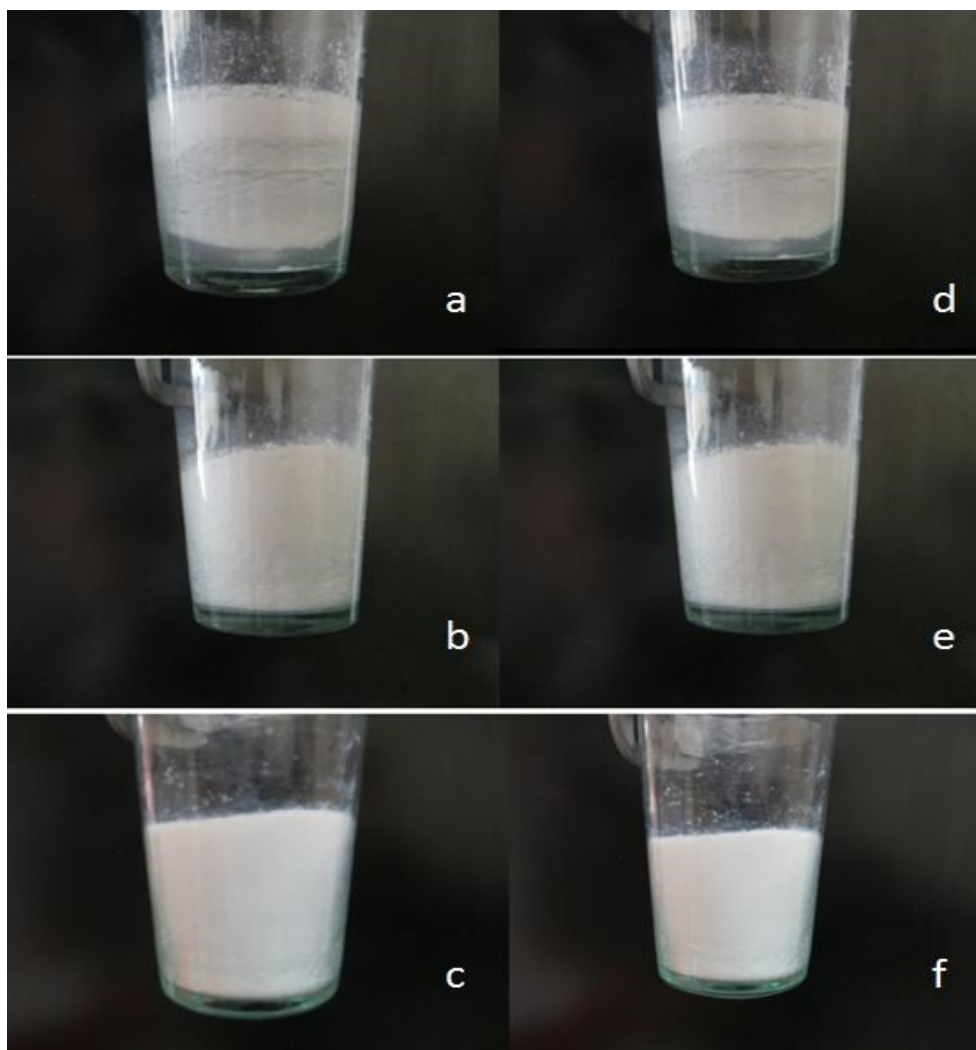


Рис. 8. Водные дисперсии, приготовленные измельчением замороженного гидрогеля ПВС и аэросила, после первого (a,b,c) и второго (d,e,f) циклов заморозания/оттаивания. Содержание аэросила в дисперсиях, мас. %: (a), (d) – 3; (b), (e) – 5; (c), (f) – 8.

Выводы

Обнаружено, что замораживание «сухой воды» с содержанием наночастиц гидрофобизированного кремнезема не более 5 мас. %, приводит к формированию преимущественно сплошного пористого ледяного тела. При содержании стабилизатора в «сухой воде» более 5 мас. % часть замороженной «сухой воды» приобретала консистенцию сыпучего порошка с размером частиц менее 700 мкм, доля которого увеличивалась с увеличением содержания гидрофобных наночастиц стабилизатора. Показано, что замораживание «сухой воды» с содержанием гидрофобного стабилизатора 10 и более мас. % обеспечивает получение льда, превосходящего по дисперсности лед, приготовленный механическим измельчением.

Установлено, что процессы кристаллизации/плавления льда в дисперсии «сухая вода» приводят к укрупнению капель воды в дисперсии.

Показана возможность повышения устойчивости «сухой воды» к циклам заморозания/оттаивания за счет увеличения содержания стабилизатора до 10 мас. %. Так «сухая вода» с содержанием стабилизатора 3 и 5 мас. % расслаивалась после проведения одного цикла заморозания/оттаивания, но сохраняла устойчивость после двух циклов заморозания/оттаивания при содержании стабилизатора 10 мас. %.

Установлено, что замена воды на водный 5% раствор поливинилового спирта в водной дисперсии, стабилизированной гидрофобизированным кремнезёмом, приводит к значительному повышению устойчивости этой дисперсии к циклам заморозания/оттаивания. Так дисперсия 5% раствора поливинилового спирта с содержанием гидрофобного аэросила 8 мас.% не расслаивалась после проведения восьми циклов заморозания/оттаивания.

Литература

1. K. Horiguchi, S. Watanabe, H. Moriya S. Nakai, A. Yoshimitsu, A. Taoda. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. Edinburgh, Scotland, July 17-21, 2011.
2. G. Rehder, R. Eckl, M. Elfgen, A. Falenty, R. Hamann, N. Kähler, W.F. Kuhs, H. Osterkamp, C. Windmeier. *Energies*, 2012, 5, 2499-2523.
3. W. Wang, C.L. Bray, D.J. Adams, A.I. Cooper. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11608-11609.
4. B.O. Carter, W. Wang, D.J. Adams, A.I. Cooper. *Langmuir*, 2010, **26**, 3186-3193.
5. Л.С. Поденко, А.Н. Нестеров, А.О. Драчук, Н.С. Молокитина, А.М. Решетников. *Ж. прикл. химии*, 2013, **86**, 10, 1552 -1558.
6. Л.С. Поденко, В.П. Мельников, А.Н. Нестеров, Н.С. Комиссарова, В.В. Шаламов, А.М. Решетников, Э.Г. Ларионов. *Криосфера Земли*, 2011, **15**, 2, 21 – 28.
7. D.K. Staykova, A.N. Salamatina, W.F. Kuhs, T. Hansen. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 10299- 10311.
8. D. Schutter, F. Schmitz, H. Bruner. United States patent No 3393155. Patented July 16, 1968.
9. B.O. Carter, W.X. Wang, C.L. Bray, D.J. Adams, A.I. Cooper. *Langmuir*, 2010, **26**, 5, 3186–3193.
10. В.И. Лозинский. *Успехи химии*, 1998, **67**, 7, 641 – 655.
11. Л.С. Поденко, А.Н. Нестеров, Н.С. Комиссарова (Молокитина), В.В. Шаламов, А.М. Решетников, Э.Г. Ларионов. *Журнал прикладной спектроскопии*, 2011, **78**, 2, 282-287.
12. S.W. Provencher. *Comput. Phys. Commun.*, 1982, **27**, 229-242.
13. Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, Л.А. Стасьева, В.А. Лихолобов, Г.И. Раздьяконова, О.А. Кохановская. Патент РФ 238222138 С1. МПК E02B3/16. Опубликовано 20.02.2010
14. П.А. Коузов. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов, Л.: Химия, 1987, 264 с.
15. L. Forny, I. Pezron, K. Saleh, P. Guidon, L. Komunjer. *Powder technology*, 2006, **171**, 15-24.