

УДК 553.98.1; 544.032.2; 544.463

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В УСЛОВИЯХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Калачева Л.П.¹, Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

e-mail: ¹lpko@mail.ru

Аннотация. В работе исследованы состав и свойства синтезированных гидратов природного газа. Изучены химические превращения углеводородов в зависимости от состава гидратов природного газа и условий механической обработки.

Ключевые слова: природный газ, газовые гидраты, свойства газовых гидратов, механическая активация, химические превращения углеводородов

Все виды органического сырья, а также продукты их переработки составляют основу топливно-энергетического комплекса. Постепенное истощение нефтяных запасов повышает значение природного газа не только как источника энергии, но и как сырья для химического производства. В настоящее время природный газ и его гидраты по объему запасов являются наиболее перспективным углеводородным ресурсом ближайшего будущего. В связи с этим возникает проблема наиболее полного и рационального использования природного газа и газогидратов для производства химической продукции топливного и целевого назначения. Решение этой проблемы требует исследований состава и свойств исходного сырья, установления механизмов его превращения под воздействием различных физико-химических факторов: температуры, давления, механических воздействий, катализаторов и химических реагентов.

Механические воздействия разного рода на вещество вызывают протекание комплекса химических и физико-химических процессов. Механическая активация (МА) в планетарных мельницах является одним из наиболее простых и эффективных способов инициирования химических превращений углеводородов. В последние годы проведено исследование химических последствий механической обработки природного газа, легких нефтяных фракций и индивидуальных углеводородов в аппаратах типа шаровых мельниц. Показано, что при механической активации в газовой фазе углеводороды подвергаются механодеструкции с образованием более низкомолекулярных углеводородов, водорода и углерода. Реакции превращения углеводородов инициируются образованием на поверхности принимающих участие в механической обработке твердых тел активных радикалов. Локальные температуры в области удара обрабатываемых твердых тел между собой и на стенках реактора могут существенно превышать температуру реакционной среды [1 - 3].

Одним из основных факторов, влияющих на характер механохимических превращений веществ, является среда, в которой проводится механоактивация. Так как газовые гидраты представляют собой твердые вещества, образованные путем внедрения молекул углеводородов-гидратообразователей в водный каркас, то при механической обработке гидратов химические превращения углеводородов будут протекать в водной среде. Эти данные дают основания ожидать изменения направлений химических реакций углеводородов при механическом воздействии на гидраты природного газа.

Целью данной работы является исследование механохимических превращений углеводородных компонентов газовых гидратов в зависимости от их состава в условиях механического воздействия.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлся газовый гидрат, синтезированный из природного газа Иреляхского ГНМ при $T_{равн} = 278 \text{ К}$ и $P_{равн} = 2,0 \text{ МПа}$ в статических условиях в течение 5 и 20 суток.

Механическую активацию гидратов осуществляли в центробежно-планетарной мельнице АГО-2С. Скорость вращения барабанов 1080 об/мин. Синтезированный гидрат загружали в барабаны реактора в количестве 40 г, соотношение масс загрузка/шары составляло $\frac{1}{4}$. Процесс механической обработки проводили в течение 60 и 300 секунд.

В результате механической обработки гидрата природного газа были получены три фазы продуктов: газообразная (Г), жидкая (Ж) и твердая (Т). Твердую фазу от жидкой отделяли фильтрованием. Жидкую фазу методом экстракции разделяли на органическую и водную.

Компонентный состав природного газа и полученные газообразные продукты при разложении и механоактивации гидратов анализировали методом газодсорбционной хроматографии по ГОСТ 23781-87 на программно-аналитическом комплексе «Кристалл 2000М». Состав жидких органических продуктов исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на системе, состоящей из газового хроматографа Agilent 6890, оснащенного интерфейсом с высокоэффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. ИК-спектры продуктов механоактивации регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Paragon-1000».

Для идентификации продуктов механохимического синтеза использовалась база данных спектральных характеристик и других физико-химических свойств (<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>, *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*).

Мессбауэровские исследования¹ на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником γ -квантов ^{57}Co в матрице Сг проводили при комнатной температуре. Восстановление функций распределения сверхтонких магнитных полей (СТМП) $P(H)$ из спектров осуществлялось с использованием обоб-

¹ Исследования проведены в Физико-техническом институте УрО РАН

щенного регулярного алгоритма решения некорректно поставленных задач [4]. Оже-спектры¹ получены на спектрометре JAMP-10S при ускоряющем напряжении 10 кВ, токе 10^{-7} А, диаметре электронного зонда 300 нм, при давлении в камере спектрометра – 10^{-7} Па. Травление образцов проводили ионами Ag с энергией 3 кВ, скорость травления ~ 0,3 нм/мин. Анализ спектров проводили в соответствии с [5].

Результаты и их обсуждение

Анализом состава газовой фазы, полученной при разложении синтезированных гидратов, установлено, что состав газа в гидратах изменяется с увеличением продолжительности их синтеза и при их образовании происходит перераспределение компонентов природного газа (табл. 1).

Таблица 1. Состав природного газа и перераспределение компонентов при образовании гидратов

| Молекулы – «гости» (М) | Содержание М в природном газе (А), % мол. | Содержание М в гидрате, % мол. | | | | В ₂₀ :В ₅ |
|------------------------------------|---|----------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------|---------------------------------|
| | | Продолжительность синтеза, сутки | | | | |
| | | 5 | | 20 | | |
| | | В ₅ | В ₅ :А | В ₂₀ | В ₂₀ :А | |
| СН ₄ | 86,1±0,1 | 85,9±0,1 | 0,99 | 77,0±0,1 | 0,89 | 0,90 |
| С ₂ Н ₆ | 3,45±0,02 | 5,49±0,02 | 1,59 | 10,5±0,1 | 3,04 | 1,91 |
| С ₃ Н ₈ | 1,1±0,02 | 4,05±0,02 | 3,68 | 4,81±0,02 | 4,37 | 1,19 |
| изо-С ₄ Н ₁₀ | 0,069±0,005 | 0,41±0,01 | 5,94 | 0,59±0,01 | 8,55 | 1,44 |
| н-С ₄ Н ₁₀ | 0,18±0,01 | 0,36±0,01 | 2,00 | 0,64±0,01 | 3,56 | 1,78 |
| изо-С ₅ Н ₁₂ | 0,074±0,005 | 0 | - | 0 | - | - |
| н-С ₅ Н ₁₂ | 0,082±0,005 | 0 | - | 0 | - | - |
| О ₂ | 0,25±0,01 | 0,21±0,01 | 0,84 | 0,11±0,01 | 0,44 | 0,52 |
| СО ₂ | 0,01±0,005 | 0,074±0,005 | 7,4 | 0,028±0,005 | 2,8 | 0,38 |
| Н ₂ | 8,37±0,02 | 3,39±0,02 | 0,41 | 6,42±0,02 | 0,77 | 1,88 |
| Н ₂ | 0,16±0,01 | - | - | - | - | - |
| Не | 0,055±0,005 | - | - | - | - | - |

Перераспределение углеводородов С₁-С₄ в гидратах разной продолжительности синтеза происходит соответственно возрастанию давления диссоциации $P_{\text{дис}}$ простых гидратов, образуемых индивидуальными компонентами природного газа (табл. 2). Чем меньше давление диссоциации $P_{\text{дис}}$ простого гидрата данного компонента смеси, тем больше его концентрация в клатратной фазе. Таким образом, при образовании гидратов природного газа в твердой фазе накапливаются те компоненты смеси, равновесное давление гидратообразования которых меньше давления гидратообразования природного газа.

Таблица 2. Зависимость перераспределения компонентов природного газа в гидратной фазе от $P_{\text{дис}}$ индивидуальных гидратов

| Молекулы – «гости» (М) | $P_{\text{дис}}$, МПа | $V_5:A$ | $V_{20}:A$ |
|------------------------|------------------------|---------|------------|
| изо- C_4H_{10} | 0,113 | 5,94 | 8,55 |
| C_3H_8 | 0,134 | 3,68 | 4,37 |
| н- C_4H_{10} * | 0,152 | 2,00 | 3,56 |
| C_2H_6 | 0,350 | 1,59 | 3,04 |
| Природный газ | 2,026 | - | - |
| CH_4 | 2,510 | 0,99 | 0,89 |

*Так как н- C_4H_{10} не образует индивидуального гидрата, $P_{\text{дис}}$ рассчитано для смеси с содержанием 99 % мол. н- C_4H_{10} и 1 % мол. CH_4 по методике Слоана [8].

Установлено, что при образовании гидратов в течение как 5 (V_5), так и 20 (V_{20}) суток клатратная фаза в основном обогащается УВ C_2 - C_4 . При синтезе гидратов на протяжении 5 суток концентрация УВ C_2 - C_4 в гидрате составила 10,3 % мол., а при 20 сутках синтеза – 16,5 % мол. Особенностью перераспределения компонентов природного газа при образовании его гидратов является заметное обогащение твердой фазы этаном. Если при 5 сутках синтеза концентрация этана в твердой фазе равна 5,49 % мол. ($V_5:A = 1,59$), то при 20 сутках синтеза его содержание составляет уже 10,5 % мол. ($V_{20}:A = 3,04$). То есть в гидрате, синтезированном в течение 20 суток, концентрация этана практически в 2 раза больше, чем в гидрате, полученном в течение 5 суток. Таким образом, более продолжительный процесс по времени синтеза гидратов природного газа привел к последовательному увеличению концентрации в клатратной фазе этана, н-бутана, изобутана, пропана. Отношение $V_{20}:V_5$ для этих УВ составило 1,91; 1,78; 1,44; 1,19, соответственно.

На основании компонентного состава газа в клатратах разной продолжительности синтеза определялись состав гидратов и их физико-химические свойства (табл. 3).

Установлено, что более продолжительный по времени синтез гидратов природного газа приводит к увеличению объема газа в твердой фазе. Так как в гидратной фазе увеличивается содержание более тяжелых углеводородов, то, соответственно, увеличивается и средняя молекулярная масса $M_{\text{ср}}$ газа-гидратообразователя при более продолжительном синтезе гидратов. В результате исследования состава гидратов природного газа и произведенных расчетов видно, что степень заполнения малых полостей гидратообразователями уменьшается от 0,753 до 0,733 при более продолжительном синтезе. Так как малые полости доступны только для компактных молекул гидратообразователей, то уменьшение степени заполнения малых полостей с продолжительностью синтеза гидрата можно объяснить концентрированием в клатратной фазе более тяжелых углеводородов. А сте-

пени заполнения больших полостей для обоих гидратов примерно равны и приближаются к единице. Показано, что при синтезе гидрата в течение 5 суток его состав будет выражаться как $M_1 \cdot 6,8H_2O$, а при 20 сутках синтеза – $M_2 \cdot 6,9H_2O$. При более продолжительном синтезе гидрата за счет концентрирования газа в твердой фазе увеличиваются молекулярная масса M_H и плотность гидратов природного газа.

Таблица 3. Физико-химические свойства гидратов природного газа в зависимости от продолжительности их синтеза

| Физико-химические свойства гидратов | | Продолжительность синтеза гидратов, сутки | |
|---|----------------|---|---------------------|
| | | 5 | 20 |
| Объем газа в гидрате, см ³ | | 326 | 856 |
| Средняя молекулярная масса газа-гидратообразователя $M_{ср}$, г/моль | | 18,67 | 20,15 |
| Степени заполнения полостей, θ | $\theta_{мал}$ | 0,753 | 0,733 |
| | $\theta_{бол}$ | 0,997 | 0,998 |
| Гидратное число n | | 6,79 | 6,90 |
| Состав гидрата | | $M_1 \cdot 6,8H_2O$ | $M_2 \cdot 6,9H_2O$ |
| ρ , г/мл | | 0,882 | 0,889 |

Таким образом, установлено, что в зависимости от продолжительности получения гидратов природного газа изменяется их состав и физико-химические свойства. Поэтому, для изучения направлений механохимических превращений гидратов природного газа были проведены эксперименты по механической обработке гидратов установленного состава: $M_1 \cdot 6,8H_2O$ и $M_2 \cdot 6,9H_2O$. Продукты механохимических превращений углеводородов-гидратообразователей в зависимости от состава гидратов и условий механоактивации представлены в табл. 4.

В результате механической обработки гидратов природного газа в жидкой органической фазе обнаружены новые УВ с длиной цепи большей, чем у УВ - гидратообразователей.

Так, исследованием состава органической фазы, полученной в результате МА гидратов, синтезированных в течение 5 суток, установлено образование 1,2-диметилциклопентана и *n*-гептана как при 60 с, так и 300 с механической обработки (рис. 1). По соотношению их концентрации можно предположить, что *n*-гептан является продуктом гидрирования 1,2-диметилциклопентана.

При временах превращения более 60 с концентрации 1,2-диметилциклопентана и *n*-гептана не изменяются. Таким образом, в процессе МА быстро достигается стационарный состав и концентрации получаемых органических продуктов.

Таблица 4. Состав продуктов механоактивации гидратов природного газа в зависимости от условий их синтеза и механической активации

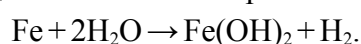
| Продолжительность синтеза гидратов и их состав | | Условия МА | Состав продуктов МА гидратов природного газа | | | |
|--|-------------------------------------|------------|--|--|--------------------|---|
| Время, сутки | Состав гидратов | Время, с | Фазы | | | |
| | | | газовая | жидкая | | твердая |
| | | | | органическая | водная | |
| 5 | M ₁ ·6,8H ₂ O | 60 | - | C ₇ H ₁₄ н-C ₇ H ₁₆ | - | FeO, FeO(OH) Fe ₃ O ₄ |
| | | 300 | 38,1 % мол. H ₂ | | | |
| 20 | M ₂ ·6,9H ₂ O | 60 | - | цикло-C ₆ H ₁₂ C ₁₀ H ₁₄ C ₁₀ H ₁₄ | R-COOH R-OH | FeO, FeO(OH) Fe ₃ O ₄ |
| | | 300 | 75,2 % мол. H ₂ | C ₁₀ H ₁₄ C ₁₀ H ₁₄ | R-O-O-R | |

Механическая активация гидратов состава M₂·6,9H₂O, в отличие от гидратов состава M₁·6,8H₂O, приводит к образованию углеводородов с большим количеством атомов углерода в цепи. В составе органических продуктов МА гидрата природного газа, синтезированного более продолжительное время, после активирования в течение 60 с обнаружены: циклогексан, 1-метил-3-пропилбензол и 1-бутилбензол (рис. 2а).

Установлено, что при увеличении продолжительности механохимического воздействия на гидрат состава M₂·6,9H₂O концентрация циклогексана уменьшается до начального содержания в экстрагенте – ундекане, а концентрации 1-метил-3-пропилбензола и 1-бутилбензола увеличиваются (рис. 2б). Так, по изменению концентрации циклогексана от времени активации газового гидрата можно предположить, что циклогексан является промежуточным продуктом реакции образования алкилбензолов.

Исследование газообразных продуктов, полученных в результате 300 с механоактивации гидратов природного газа разного состава, показало, что образуется водородсодержащая смесь (табл. 5). При увеличении продолжительности синтеза гидратов концентрация водорода в газообразных продуктах их механоактивации возрастает практически в 2 раза.

Образование водорода при механоактивации газовых гидратов происходит за счет непосредственного взаимодействия тонкодисперсного железа, образующегося вследствие износа материала мелющих тел и стенок барабана, с водой [6]:



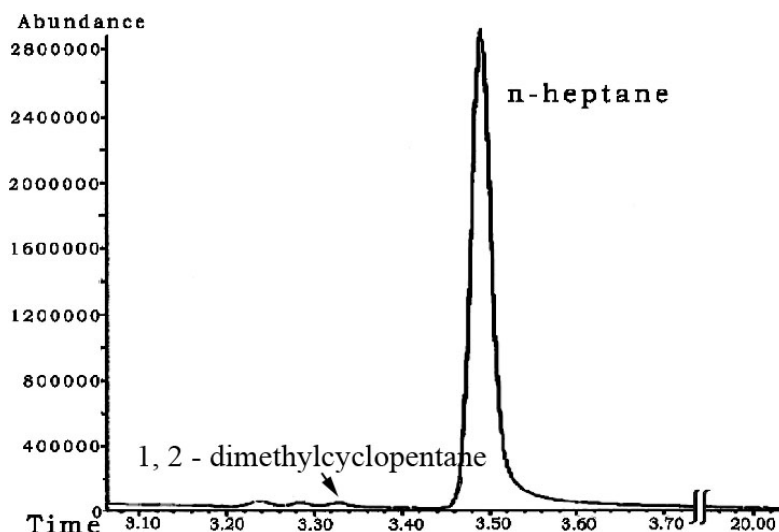


Рис. 1. Масс-хроматограмма жидких органических продуктов, полученных после механоактивации гидрата состава $M_1 \cdot 6,8H_2O$

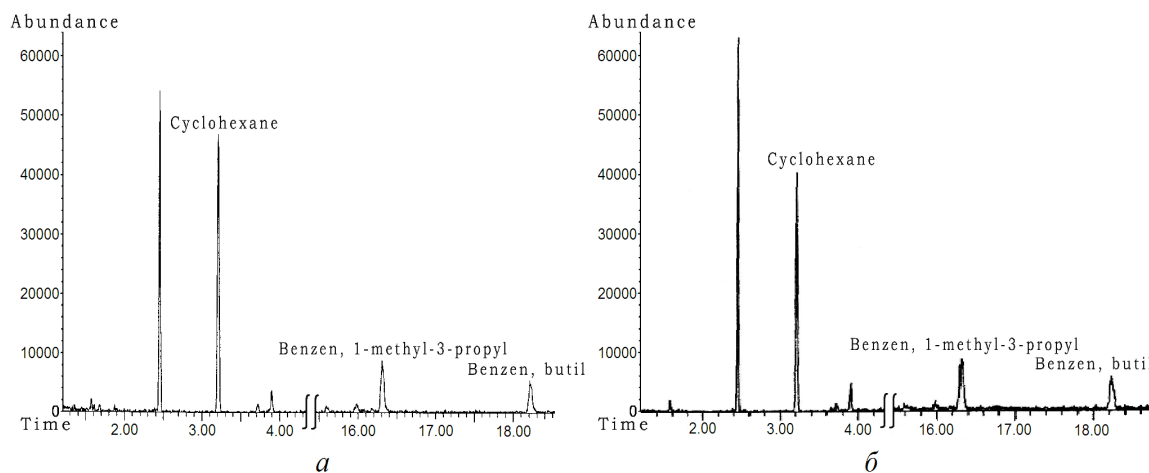


Рис. 2. Масс-хроматограммы органических продуктов, полученных после 60 с (а) и 300 с (б) механической активации гидрата состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$

Таблица 5. Компонентный состав газовой фазы, полученной при МА гидратов природного газа в течение 300 с

| Компонент | Содержание, % мол. | |
|------------------|---------------------|---------------------|
| | $M_1 \cdot 6,8H_2O$ | $M_2 \cdot 6,9H_2O$ |
| H_2 | $38,1 \pm 0,1$ | $75,2 \pm 0,1$ |
| CH_4 | $53,4 \pm 0,1$ | $5,08 \pm 0,02$ |
| C_2H_6 | $2,67 \pm 0,02$ | $8,68 \pm 0,02$ |
| C_3H_8 | $2,34 \pm 0,02$ | $3,55 \pm 0,02$ |
| $n-C_4H_{10}$ | 0 | $1,01 \pm 0,02$ |
| изо- C_5H_{12} | 0 | $0,02 \pm 0,005$ |
| $n-C_5H_{12}$ | 0 | $0,019 \pm 0,005$ |
| CO_2 | $0,06 \pm 0,005$ | $0,042 \pm 0,005$ |
| N_2 | $3,4 \pm 0,02$ | $6,4 \pm 0,02$ |

Оксидная фаза при механоактивации гидрата природного газа образуется путем взаимодействия стали шаров и стенок барабана с парами воды согласно уравнению [7]: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$.

Для однозначной идентификации продуктов коррозии стали материала реактора и мелющих тел использовали методы ИК и мессбауэровской спектроскопии.

На ИК-спектрах образцов твердой фазы (рис. 3), полученных в результате механообработки гидратов природного газа разного состава, наблюдаются интенсивные полосы поглощения при частотах 3445 и 3418 см^{-1} , а также при 667,6 и 709 см^{-1} . Полоса поглощения при 3000 - 3600 см^{-1} характеристична для валентных колебаний ОН-группы в неорганических соединениях, а полоса поглощения при 700 - 1000 см^{-1} – для деформационных колебаний связи металл-гидроксогруппа.

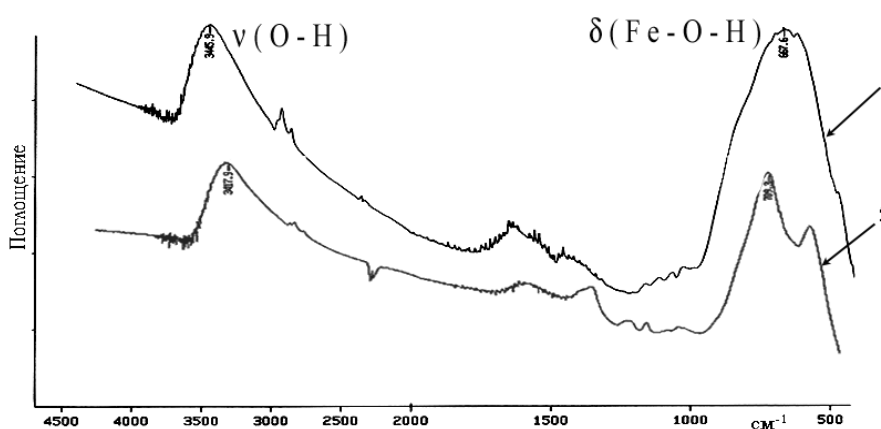


Рис. 3. ИК-спектры твердой фазы, полученной после 300 с механоактивации гидратов состава $\text{M}_1 \cdot 6,8\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{M}_2 \cdot 6,9\text{H}_2\text{O}$ (2)

В табл. 7 приведены мессбауэровские характеристики всех составляющих спектра, приведенного на рис. 4.

Проведенными исследованиями установлено, что в твердой фазе, полученной в результате механоактивации, содержатся: оксид FeO или FeOOH, оксид Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}$ и сплав Fe-Cr.

Так как количество легирующих элементов соответствует составу стали, из которой сделаны барабаны реактора и мелющие тела, а также отсутствие в твердой фазе углерода и карбида железа свидетельствует о дополнительном образовании водорода при МА гидратов природного газа за счет дегидрирования УВ-гидратообразователей до соответствующих алкенов. Соответственно, в водной фазе обнаружены кислородсодержащие органические соединения: низшие одноосновные карбоновые кислоты и одноатомные спирты.

Таким образом, установлено, что при МА гидратов природного газа водород образуется за счет механохимических превращений как молекул воды, образующих клатратный каркас гидрата, так и УВ-гидратообразователей.

Таблица 7. Характеристики мессбауэровских спектров твердой фазы, полученной при МА гидрата состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$

| Составляющие спектра | H, кЭ | Фаза | Количество атомов железа в фазе, % |
|----------------------|-----------|--------------------------------|------------------------------------|
| Секстет | 323 | α -Fe + твердый раствор | 64 |
| Синглет | 19 | Fe-Cr | 13 |
| Дублет | 0 - 70 | Fe-O или FeOOH | 14 |
| Секстет | 450 - 550 | Fe_3O_4 | 9 |

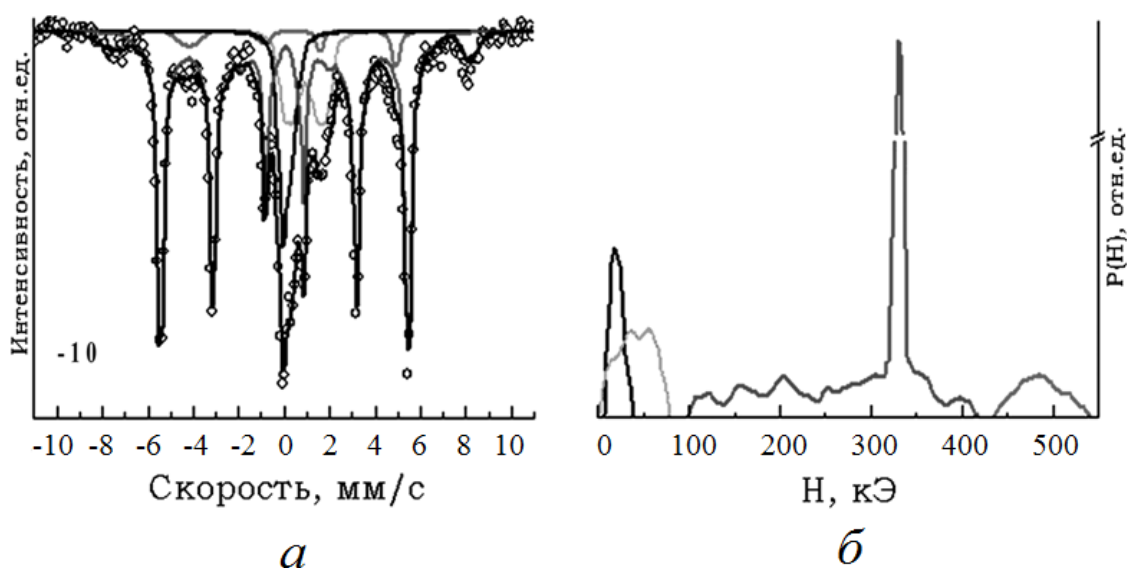


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры (а) и соответствующие им функции распределения сверхтонких магнитных полей $P(H)$ (б) твердой фазы, полученной при МА гидрата состава $M_2 \cdot 6,9H_2O$ в течение 300 с

Выводы

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что основным направлением механохимических превращений углеводородов – гидратообразователей является процесс присоединения, который приводит к удлинению углеводородной цепи (табл. 4). С увеличением концентрации углеводородов в клатратной фазе растет число атомов углерода в органических продуктах механической активации гидратов природного газа: механоактивация гидрата $M_1 \cdot 6,8H_2O$ приводит к образованию циклического и н-алканов состава C_7 ; а гидрата $M_2 \cdot 6,9H_2O$ – к образованию аренов состава C_{10} . Катализаторами механохимических превращений углеводородов могут выступать ферромагнитные частицы, извлеченные с металлической поверхности мелющих тел и стенок барабана.

Можно утверждать, что механохимические превращения углеводородов – компонентов природного газа, направленные в сторону удлинения цепи протекают только при переводе природного газа в гидратное состояние.

Литература

1. Orfanova M.N., Mitskan V.N. Mechanoactivation of Natural Gas // First Intern. Conf. On Mechanochemistry. Book of Abstracts. Koshice, Slovakia, 1993. P. 34.
2. Головкин А.К., Ломовский О.И., Гамолин О.Е. Механически активированные химические превращения пропан-бутановой смеси // Материалы V международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, 2003. С. 404 - 406.
3. Gamolin O.E., Golovko A.K., Lomovsky O.I., Kamyanov V.F. Mechanically activated chemical conversion of gaseous hydrocarbons // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2003. Volume 5. Issue 4. PP. 305 - 310.
4. Nemtsova O.M. The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from Mossbauer spectra // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2006. Volume 224. Issue 2. PP. 501 - 507. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.10.018
5. Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия / Пер. с англ. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
6. Молчанов В.И., Архипенко Д.К. Разложение воды продуктами тонкого измельчения минеральных веществ // В сб. науч. тр. «Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения». Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1966. С. 86 - 104.
7. Ломаева С.Ф., Маратканова А.Н., Немцова О.М., Чулкина А.А., Елсуков Е.П. Механоактивация железа в присутствии воды // Химия в интересах устойчивого развития, 2007. № 2-1. С. 103 - 109.
8. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. Sec. ed. New York, Marcel-Dekker, 1990. 641 p.

**INVESTIGATION OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS
OF SYNTHESIZED NATURAL GAS HYDRATES
IN THE CONDITIONS OF MECHANOCHEMICAL TREATMENT**

L.P. Kalacheva¹, A.F. Fedorova, E.Yu. Shitz

*Institute of Oil and Gas Problems,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia
e-mail: ¹lpko@mail.ru*

Abstract. *We investigated the composition and properties of the synthesized natural gas hydrates. The chemical conversions of hydrocarbons, depending on the composition of natural gas hydrates and the conditions of mechanochemical treatment were studied.*

Keywords: *natural gas, gas hydrates, gas hydrate properties, mechanical activation and chemical conversion of hydrocarbons*

References

1. Orfanova M.N., Mitskan V.N. Mechanoactivation of Natural Gas // First Intern. Conf. On Mechanochemistry. Book of Abstracts. Koshice, Slovakia, 1993. P. 34.
2. Golovko A.K., Lomovskii O.I., Gamolin O.E. Mekhanicheski aktivirovannyye khimicheskie prevrashcheniya propan-butanovoi smesi (Mechanically activated chemical conversion of propane-butane mixture), *Materialy V mezhdunarodnoi konferentsii "Khimiya nefli i gaza"* (Proceedings of the V International Conference "Chemistry of oil and gas"). Tomsk, 2003. PP. 404 - 406.
3. Gamolin O.E., Golovko A.K., Lomovsky O.I., Kamyaynov V.F. Mechanically activated chemical conversion of gaseous hydrocarbons, *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2003, Volume 5, Issue 4, pp. 305 - 310.
4. Nemtsova O.M. The method of extraction of subspectra with appreciably different values of hyperfine interaction parameters from Mossbauer spectra, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2006, Volume 224, Issue 2, pp. 501 - 507. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.10.018
5. Karlson T.A. Fotoelektronnaya i Ozhe-spektroskopiya. Leningrad, Mashinostroenie, 1981. 431 p. (Transl. from: Thomas A. Carlson. Photoelectron and Auger spectroscopy. Plenum Press, 1975. 417 p.)
6. Molchanov V.I., Arkhipenko D.K. Razlozhenie vody produktami tonkogo izmel'cheniya mineral'nykh veshchestv (Water decomposition by products of the fine grinding of mineral substances), *Sb. nauch. tr. "Fiziko-khimicheskie izmeneniya mineralov v protsesse sverkh-tonkogo izmel'cheniya"* (Collection of scientific papers "Physical and chemical changes of minerals in ultra-fine grinding"). Novosibirsk, Nauka. 1966. PP. 86 - 104.
7. Lomaeva S.F., Maratkanova A.N., Nemtsova O.M., Chulkina A.A., Elsukov E.P. Mekhanoaktivatsiya zheleza v prisutstvii vody (Mechanical activation of iron in the

presence of water), *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya - Chemistry for Sustainable Development*, 2007, Issue 2-1, pp. 103 - 109.

8. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. Sec. ed. New York, Marcel-Dekker, 1990. 641 p.