

© В. Ш. ШАГАПОВ, А. В. ЯЛАЕВ, О. А. ШЕПЕЛЬКЕВИЧ

Бирский филиал Башкирского государственного университета  
shagapov@rambler.ru, ya.yalaev@yandex.ru, oleg\_rt1@mail.ru

УДК 532.546

### ПЕРИОД ИНДУКЦИИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КОНТАКТЕ ГАЗА И ВОДЫ

### THE INDUCTION PERIOD OF HYDRATE FORMATION IN CONTACT GAS AND WATER\*

*Предложена теоретическая модель для описания начального этапа формирования гидратного слоя на границе контакта воды и гидратообразующего газа. Согласно представленной модели, этот этап (в дальнейшем будем его называть периодом индукции), сопровождается растворением газа в воде, а также формированием и ростом гидрата в объемной зоне на примесных частицах вблизи границы контакта.*

*Получено аналитическое решение для характерного времени, в течение которого объемное содержание гидратной фазы достигает единицы и тем самым формируется пленка, предшествующая гидратному слою на границе «газ — вода». Это характерное время принято за время индукции. Согласно полученной формуле, период индукции зависит обратно пропорционально от величины статического давления и от минус двух третей степени числа примесных частиц.*

*A theoretical model for the description of the initial stage of formation of the hydrate layer at the interface of water and gas hydrate is suggested. According to the present model, this stage (called the induction period), is followed by dissolution of the gas in the water, as well as the formation and growth of the hydrate zone in the bulk impurity particles near the contact.*

*The analytical solution for the characteristic time during which the volume content of the hydrate phase reaches unity is obtained; the unity leads to film - forming, prior to hydrate layer at the gas – water border. This is the typical time taken for the induction. According to the formula, the induction period is inversely dependent on the magnitude of the static pressure of minus two and the third degree of impurity particles*

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Гидрат, время индукции, гидратообразование, вода, метан.

**KEY WORDS.** Hydrate, induction time, hydrate formation, water, methane.

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания № 2569.

### Введение

При контакте воды и гидратообразующего газа в термобарических условиях стабильности гидрата появление гидратного слоя происходит не сразу, а по истечении определенного промежутка времени, который будем называть периодом индукции гидрата. Причем, согласно многочисленным наблюдениям [1–7], в зависимости от качества воды и газа, наличия полимерных добавок период индукции может продолжаться несколько десятков минут.

До появления гидратного слоя на поверхности контакта между газом и водой предшествует начальный этап, когда происходит диффузия газа в воду, сопровождаемая объемным гидратообразованием вблизи поверхности контакта. Причем процесс объемного гидратообразования и его интенсивность зависят от наличия и плотности  $n$  примесных частиц, являющихся центрами (зародышами) гидратообразования.

**Основные уравнения.** Пусть текущие значения радиусов гидратных зародышей и их объемное содержание соответственно равны  $a$  и  $\alpha$ . Тогда эти параметры связаны как

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi a^3 n. \quad (1)$$

Ось координат направим перпендикулярно к поверхности контакта в сторону воды. Запишем уравнение диффузии для газа в воде с учетом образования гидратной фазы в объеме на примесных частицах:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(1 - \alpha) \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \right) - 4\pi a^2 n j_g, \quad (x > 0). \quad (2)$$

Здесь  $\rho_g$  — плотность растворенного в жидкости газа;  $j_g$  — интенсивность переноса газа в состав газогидрата, отнесенная на единицу площади межфазной поверхности сферических гидратных частиц;  $D$  — коэффициент диффузии [8]. Отметим, что, согласно уравнению (2), диффузионным потоком через гидратные частицы пренебрегаем.

Газогидрат является клатратным соединением с постоянным массовым газосодержанием  $G$ . Поэтому можем записать следующее уравнение, выражающее изменение массы газа в составе гидратной фазы как:

$$\frac{\partial}{\partial t} (G \rho_h \alpha) = 4\pi a^2 n j_g. \quad (3)$$

Чтобы определить  $j_g$ , необходимо знать микрораспределение концентрации газа  $\rho'_g(r, x, t)$  вблизи газогидратной частицы. Для этого, в свою очередь, запишем уравнение диффузии, в радиально-симметричном приближении в рамках ячеейной схемы [9].

$$\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right), \quad a < r < a_*, \quad a_* = a \alpha^{-1/3} = 1 / \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi n}. \quad (4)$$

Здесь  $a_*$  — радиус ячейки, который выражает радиус среднего объема, взятого в виде шара, приходящегося на один зародыш. Будем полагать, что на поверхности газогидратной частицы растворенный газ мгновенно переходит в состав газогидрата. Тогда для микроплотности можем записать следующее граничное условие:

$$\rho'_g = 0, r = a. \quad (5)$$

Отметим, что данное допущение, используемое здесь и в дальнейшем, означает, что темп формирования клатратного соединения, являющегося составным элементом гидрата, вблизи поверхности контакта «гидрат — вода» значительно быстрее, чем диффузионный транспорт гидратообразующего газа к этой поверхности. Следовательно, интенсивность образования гидрата лимитируется диффузией газа в воде к тонкому слою, где происходит образование гидрата. Иными словами, здесь принимается диффузионный режим гидратообразования [10].

В качестве второго граничного условия примем, что на границе ячейки ( $r = a_*$ ) микроплотность  $\rho'_g$  равна средней плотности  $\rho_g$  растворенного газа в воде:

$$\rho'_g = \rho_g, r = a_*. \quad (6)$$

Для распределения растворенного газа вокруг гидратных частиц используем квазистационарное решение ( $\partial \rho'_g / \partial t = 0$ ) уравнения (4), удовлетворяющее граничным условиям (5) и (6). Тогда будем иметь

$$\rho'_g = \frac{\rho_g}{1/a - 1/a_*} (1/a - 1/r), a < r < a_*. \quad (7)$$

Используя это решение, для потока массы газа на поверхности газогидратной частицы, определяемого в виде:

$$j_g = -D \left( \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right), \quad (8)$$

получим

$$j_g = \frac{\rho_g D}{(1/a - 1/a_*) a^2}. \quad (9)$$

Уравнение (2) и (3) с учетом (1) и (9) можно привести к виду:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = D \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( (1 - \alpha) \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \right) - 3 \left( \frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3} \frac{\alpha^{1/3}}{1 - \alpha^{1/3}} \rho_g \right). \quad (10)$$

$$\rho_h G \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 3D \left( \frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3} \frac{\alpha^{1/3}}{1 - \alpha^{1/3}} \rho_g. \quad (11)$$

На поверхности контакта газа и воды ( $x = 0$ ) будем считать, что плотность растворенного газа равна значению для насыщенного состояния  $\rho_{g(s)}$  ( $\rho_g = \rho_{g(s)}$ ).

Пусть при  $t = 0$  происходит контакт воды и газа. На основе уравнения (11), полагая  $\rho_g = \rho_{g(s)}$ , а также  $\alpha = 0$  при  $t = 0$ , можем получить решение для закона роста объемного содержания гидрата вблизи поверхности контакта ( $x = 0$ ) в неявном виде:

$$3/2 \alpha^{2/3} - \alpha = 3\tilde{\rho}D(4/3\pi n)^{2/3} t, \quad \tilde{\rho} = \rho_{g(s)}/\rho_h G. \quad (12)$$

Отсюда, полагая  $\alpha = 1$ , получим время  $t^{(l)}$  образования гидратной пленки:

$$t^{(l)} = \frac{1}{6\tilde{\rho}D(4/3\pi n)^{2/3}}. \quad (13)$$

Видно, что характерное время  $t^{(l)}$  с увеличением числа примесных частиц снижается обратно пропорционально этому числу в степени  $2/3$ . Следовательно, увеличение числа примесных частиц на три порядка приводит к снижению  $t^{(l)}$  на два порядка. Полученную закономерность (13) для времени  $t^{(l)}$  будем называть законом двух третей ( $2/3$ ) для периода индукции от числа примесных частиц. Кроме того, поскольку плотность  $\rho_{g(s)}$  растет пропорционально давлению (согласно закону Генри), то с увеличением статического давления период индукции  $t^{(l)}$  также снижается обратно пропорционально величине давления.

**Численные расчеты.** Для проведения численных расчетов выберем следующие безразмерные переменные и параметры:

$$X = x(4/3\pi n)^{1/3}, \quad \tau = Dt(4/3\pi n)^{2/3}, \quad k = \rho_g/\rho_{g(s)}. \quad (14)$$

Тогда система (10) и (11) запишется как

$$\frac{\partial k}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial X} \left( (1 - \alpha) \frac{\partial k}{\partial X} \right) - 3 \frac{\alpha^{1/3}}{1 - \alpha^{1/3}} k, \quad (15)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = 3\tilde{\rho} \frac{\alpha^{1/3}}{1 - \alpha^{1/3}} k. \quad (16)$$

На рис. 1 представлена эволюция полей концентрации поступающего в воду газа и объемного содержания гидратных частиц при контакте воды и газа, до достижения безразмерного времени индукции  $\tau_{(l)}$  ( $\tau^{(l)} = t^{(l)} \left( (4/3\pi n)^{2/3} D \right) = 1/(6\tilde{\rho})$ ), при котором  $\alpha = 0$  при  $X = 0$ . В исходном состоянии ( $\tau \leq 0$ ) полагалось, что в воде растворенный газ отсутствует, объемное содержание примесных частиц равно  $\alpha_0$  ( $\alpha_0 \ll 1$ ). Эти допущения для системы (15) и (16) соответствуют следующим начальным и граничным условиям:

$$k = 0, \quad \alpha = \alpha_0, \quad \tau \leq 0 \quad (0 < X < \infty); \quad k = 1, \quad \tau > 0 \quad (X = 0)$$

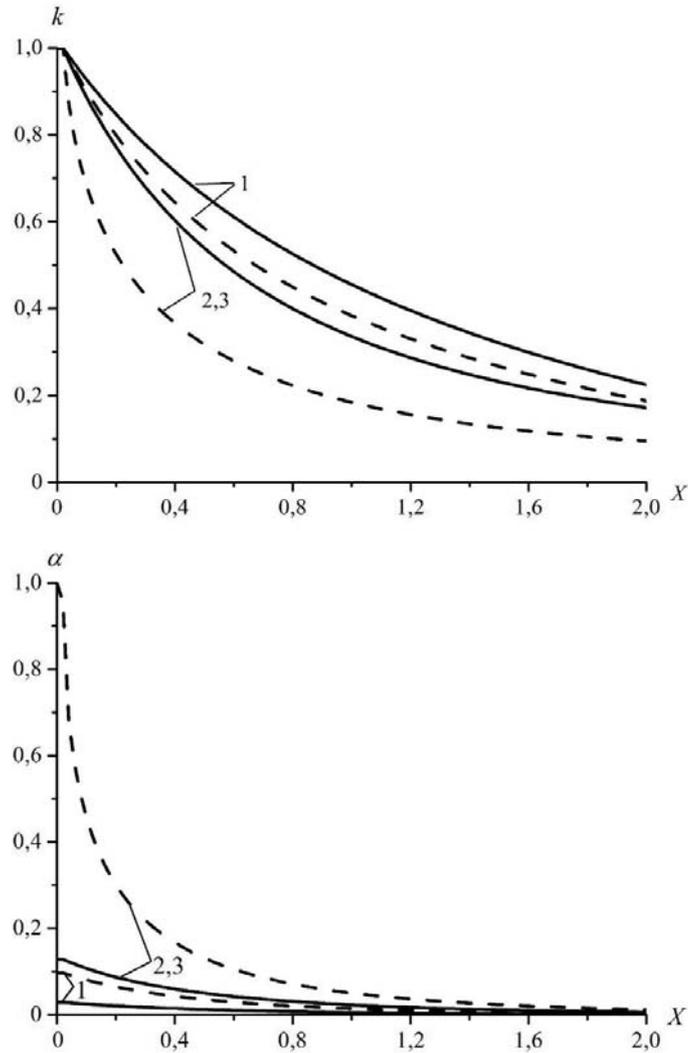


Рис. 1. Эволюция полей концентрации поступающего в воду газа и объемного содержания гидратных частиц. Сплошная и пунктирная линии соответствуют режимам 10 и 20 МПа. Числа на кривых соответствуют безразмерному времени

Сплошные и пунктирные линии, полученные для значений [10]  $\tilde{\rho} = 3,7 \cdot 10^{-2}$  ( $\rho_{g(s)} = 4 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_h = 913 \text{ кг/м}^3$ ,  $G = 0,12$ ) и  $\tilde{\rho} = 7,3 \cdot 10^{-2}$  ( $\rho_{g(s)} = 8 \text{ кг/м}^3$ ) [11], которые соответствуют системе «метан — вода — гидрат» при температуре  $T_0 = 273 \text{ К}$  и статических давлениях  $P_0 = 10$  и 20 МПа. Числа на кривых соответствуют значениям безразмерного времени  $\tau$ . Здесь отметим, что время индукции при  $n = 10^9, 10^{12}, 10^{15} \text{ м}^{-3}$  для этих двух значений давления соответствуют  $t^{(1)} = 2000; 20; 0,2$ ; и  $1000; 10; 0,1 \text{ с}$ .

Зависимости концентрации растворенного газа  $k$  и объемного содержания гидрата  $\alpha$  от безразмерного времени  $\tau$  приведена на рис. 2.

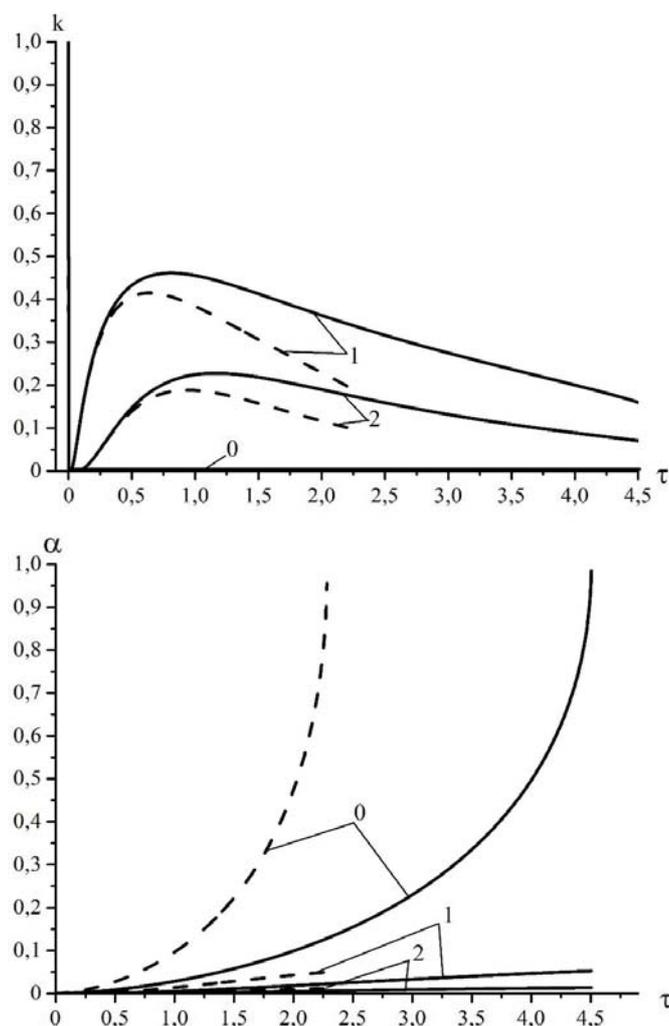


Рис. 2. Зависимость концентрации растворенного газа и объемного содержания газа от безразмерного времени, когда вода не насыщена газом. Сплошная и пунктирная линии соответствуют режимам 10 и 20 МПа. Числа 0,1 и 2 соответствуют  $X = 0,1$  и 2

Сплошная и пунктирная линии соответствуют режимам  $P_0 = 10$  и 20 МПа, числа на линиях соответствуют значениям безразмерной координаты  $X$ . Видно, что в жидкости ( $X > 0$ ) вблизи поверхности контакта наблюдается немонотонная зависимость концентрации от времени. Это связано с тем, что на начальном этапе происходит рост концентрации растворенного газа за счет диффузии через границу  $X = 0$ . По мере увеличения  $\alpha$ , с одной стороны, уменьшается поступление газа в жидкость из-за снижения пропускного сечения для диффундирующего газа вблизи границы  $X = 0$ , а с другой, — растет интенсивность потребления газа в объеме на образование гидрата за счет роста  $\alpha$ .

На рис. 3 представлена зависимость периода индукции согласно формуле (13) от числа примесных частиц. Для коэффициента диффузии принято значение  $D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

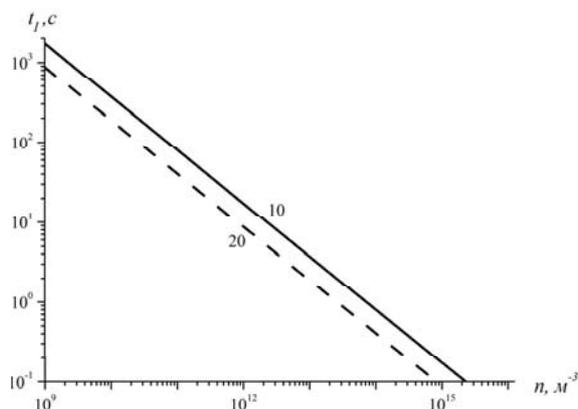


Рис. 3. Зависимость периода индукции от числа примесных частиц. Числа на кривых соответствуют значениям давления  $\rho_0$  и 20 МПа

### Заключение

Предложена гипотеза о том, что начальная стадия образования гидратной корки при контакте гидратообразующего газа и воды сопровождается диффузионным растворением газа и образованием гидрата на примесных частицах. На основе теоретических построений, разработанных при этих гипотезах, предложен параметр — период индукции образования гидратного слоя. Установлено, что период индукции снижается обратно пропорционально росту статического давления и концентрации числа примесных частиц в степени 2/3. Показано также, что с ростом растворимости гидратообразующего газа в воде период индукции также снижается.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
2. Истомина В. А., Якушев В. С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 234 с.
3. Мельников В. П., Нестеров А. Н. Применение ПАВ в технологиях транспорта и хранения природного газа в форме газогидратов // *Фундаментальные проблемы разработки нефтегазовых месторождений, добычи и транспортировки углеводородного сырья*. Материалы междунар. конф. Тюмень, 2004. С. 98.
4. Нестеров А. Н. Применение поверхностно-активных веществ для интенсификации процессов образования гидратов в технологиях транспорта и хранения газа // *Современное состояние газогидратных исследований в мире и практические результаты для газовой промышленности*. М.: ООО ИРЦ Газпром, 2004. С. 66.
5. Rehder G et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // *Geophysical research letters*. 2002. № 29. P. 21.

6. Luo Y.-T. et al. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column // Chemical Engineering Science. 2007. № 62. P. 1000.
7. Власов В. А. Диффузионно-феноменологическая теория образования гидрата из ледяного порошка // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 6. С. 612.
8. Gentz T. et al. A water column study of methane around gas flares located at the West Spitsbergen continental margin // Continental Shelf Research. 2014. Vol. 72. P. 107.
9. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Т. 1. 464 с.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
11. Намиот А. Ю. Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1981. 177 с.

## REFERENCES

1. Makogon, Y. F. Hydrates of Natural Gases. М.: Nedra, 1974. 208 p.
2. Istomin, V. A., Yakushev, V. S. Gas hydrates in nature. М.: Nedra, 1992. 234 p.
3. Melnikov, V. P., Nesterov, A. N. The use of surfactants in the technologies of transportation and storage of natural gas in the form of gas hydrates // Fundamental problems of oil and gas development, production and transportation of hydrocarbons. Material between. Conf. 2004. P. 98.
4. Nesterov, A. N. The use of surfactants for the intensification of the processes of formation of hydrates in the technologies of transportation and storage of gas hydrate // The current state of research in the world, and the practical results for the gas industry. М.: ООО Gazprom RPI, 2004. P. 66.
5. Rehder, G. et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // Geophysical research letters. 2002. № 29. P. 21.
6. Luo, Y.-T. et al. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column // Chemical Engineering Science. 2007. № 62. P. 1000.
7. Vlasov, V. A. Phenomenological diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. Vol. 46. № 6. P. 576.
8. Gentz, T. et al. A water column study of methane around gas flares located at the West Spitsbergen continental margin // Continental Shelf Research. 2014. Vol. 72. P. 107.
9. Nigmatulin, R. I. The dynamics of multiphase media. М.: Nauka, 1987. Vol. 1. P. 464.
10. Frank-Kamenetsky, D. A. Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. М.: Nauka, 1987. P. 502.
11. Namiot, A.Y. The solubility of gases in water. М.: Nedra, 1981. 177 p.

## Авторы публикации

**Шагапов Владислав Шайхулагзамович** — профессор кафедры высшей и прикладной математики Бирского филиала Башкирского государственного университета, доктор физико-математических наук

**Ялаев Андрей Витальевич** — ассистент кафедры технологического образования Бирского филиала Башкирского государственного университета, кандидат физико-математических наук

**Шепелькевич Олег Александрович** — инженер-программист, аспирант Бирского филиала Башкирского государственного университета

**Authors of the publication**

**Vladislav Sh. Shagapov** — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Higher and Applied Mathematics, Birsk Branch of Bashkir State University

**Andrey V. Yalaev** — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant, Department of Higher and Applied Mathematics, Birsk Branch of Bashkir State University

**Oleg A. Shepelkevich** — Software engineer, postgraduate Birsk Branch of Bashkir State University