

УДК 532.546

DOI 10.17223/19988621/35/10

В.Ш. Шагапов, А.С. Чиглинцева, А.А. Русинов**О МЕХАНИЗМАХ РОСТА ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ
НА ПОВЕРХНОСТИ ВСПЛЫВАЮЩИХ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ¹**

Предложена и построена теоретическая модель процесса роста гидратной оболочки на поверхности всплывающих метановых пузырьков в восходящем потоке воды в вертикальном канале. Рассмотрены два предельных механизма, определяющие кинетику гидратообразования в процессе всплытия газовых пузырьков. Установлено, что если интенсивность гидратообразования определяется отводом тепла от поверхности пузырьков жидкостью, то высота реактора составляет доли метров, а в случае, когда лимитируется диффузией газа через гидратную корку, – десятки метров. Получены критические значения массовых расходов газа и воды, необходимые для процесса полного образования гидрата. Проведен анализ влияния гидростатического давления на динамику процесса гидратообразования.

Ключевые слова: гидратная оболочка, вода, газ, трубчатый канал, тепло-съем, диффузия.

В настоящее время большой теоретический, а также прикладной интерес представляют газогидраты углеводородных газов, особенно метана. Это связано не только с тем, что природные гидраты метана представляют собой практически неисчерпаемый источник энергии и пресной воды, но также являются причиной аварийных ситуаций и экологических катастроф при добыче углеводородного сырья на шельфе и транспорте газа по трубопроводам. Появление газовых пузырьков в воде может быть следствием как природного характера (подводные грязевые вулканы, разломы осадочных пород), так и техногенного (аварии на подводных трубопроводах, буровых установках) [1–9]. Имеющиеся экспериментальные данные показывают возможность образования гидратной корки на поверхности всплывающих пузырьков газа на больших глубинах в области высокого гидростатического давления, которое может приводить к значительному росту времени растворения газа в морской воде при их всплытии [1–7, 9–11]. Теоретические исследования предлагают различные интерпретации физических явлений, так процесс миграции газовых пузырьков в воде может проходить и без образования гидрата [12]. Диффузионная же кинетика образования гидрата, предложенная в работе [13], предполагает, что образующаяся гидратная корка имеет поровую структуру. Отметим, что в большинстве случаев главный практический интерес вышеперечисленных работ связан с изучением интенсивности выброса метана в атмосферу из водоемов.

В зависимости от качества воды [14] и содержания в ней примесных частиц, солей и капиллярных добавок [15, 16], а также «чистоты» гидратообразующего газа возможны различные лимитирующие механизмы, определяющие рост гидратной

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № РФФИ 13-01-00550 А).

массы при контакте воды и газа при определенных термобарических условиях. В данной работе для интенсивности гидратообразования примем две предельные схемы. Согласно первой будем полагать, что газогидратная корка является достаточно рыхлой и не оказывает диффузионного сопротивления на процесс переноса гидратообразующих компонент (воды или газа через нее). Следовательно, интенсивность образования гидрата определяется лишь способностью окружающей частицу воды отводить тепло, выделившееся за счет гидратообразования [17–20]. Согласно второй схеме, будем считать, что интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией метана через гидратную корку [3, 12, 18–22].

Постановка задачи и основные уравнения

Пусть на дне водоема расположен источник газа, из которого с некоторым массовым расходом поступает газ. Полагаем, что на данной глубине реализуются термобарические условия (соответствующие значения давления и температуры), способствующие образованию и существованию гидрата. По мере всплытия газовых пузырьков на поверхности контакта газ – жидкость происходит образование и дальнейший рост гидратной оболочки. Для того чтобы организовать направленный поток пузырьков, над газовым источником предлагается установка цилиндрического вертикального канала, в который снизу поступает вода и газ (рис. 1).

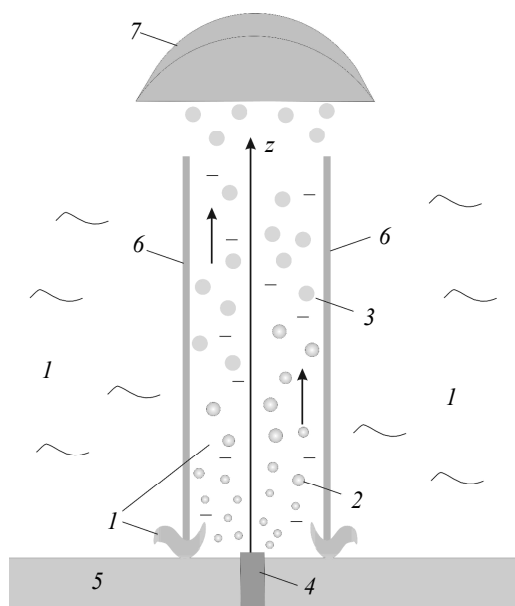


Рис. 1. Технологическая схема: 1 – вода, 2 – газовый пузырек, 3 – гидратный пузырек, 4 – источник газа, 5 – осадочные породы, 6 – вертикальный канал, 7 – ловушка

Ось z направим по оси цилиндрического канала вертикально вверх. Будем полагать, что все основные параметры течения трехфазной системы, состоящей из газа, воды и гидрата однородны по сечению цилиндра. Миграция пузырьков газа, поднимающихся вверх вдоль оси z , сопровождается образованием гидрата.

Пусть n – число пузырьков в единице объёма. Дроблением и слипанием гидратных пузырьков, поднимающихся со скоростью w_g , будем пренебрегать. Тогда уравнение сохранения числа пузырьков будет иметь вид [23]

$$\frac{d}{dz}(Snw_g) = 0, \quad S = \pi R^2,$$

где S – площадь сечения канала. Нижние индексы «g», «l», «h» относятся к параметрам газа, воды и гидрата.

Запишем уравнения сохранения масс соответственно для газа, воды и гидрата, при этом будем полагать, что скорости газовой и гидратной фазы

$$\frac{dM_g}{dz} = -J_g, \quad \frac{dM_l}{dz} = -J_l, \quad \frac{dM_h}{dz} = J_h, \quad (1)$$

$$M_g = S\rho_g^0\alpha_gw_g, \quad M_l = S\rho_l^0\alpha_lw_l, \quad M_h = S\rho_h^0\alpha_hw_h, \quad (w_g = w_h). \quad (2)$$

Здесь $M_i, \rho_i^0, \alpha_i, w_i$ ($i = g, l, h$) – массовые расходы, истинные плотности, объемные содержания и скорости фаз; J_g, J_l, J_h – интенсивности расхода газа, воды и образования гидрата.

Поскольку газогидрат – клатратное соединение с массовым содержанием газа G , то интенсивности расхода газа, воды и образования гидрата связаны как

$$J_g = GJ_h, \quad J_l = (1 - G)J_h. \quad (3)$$

Приведенную систему уравнений необходимо дополнить следующими кинематическими соотношениями:

$$\alpha_g + \alpha_l + \alpha_h = 1, \quad \alpha_g = \frac{4}{3}\pi a_g^3n, \quad \alpha_h = \frac{4}{3}\pi(a_{gh}^3 - a_g^3)n, \quad (4)$$

где a_g – радиус газовых пузырьков, a_{gh} – радиус гидратных пузырьков.

Уравнение импульсов для трехфазного потока в рамках вышеприведенных допущений может быть записано в виде [23]

$$\frac{d}{dz}(M_lw_l + (M_g + M_h)w_g) = -S\frac{dp}{dz} - Sg(\alpha_l\rho_l^0 + \alpha_g\rho_g^0 + \alpha_h\rho_h^0) - 2\pi R\tau_c, \quad (5)$$

где τ_c – сила трения между потоком и стенкой канала, отнесенная к единице площади его поверхности.

Для замыкания системы уравнений запишем уравнение миграции для газового пузырька относительно жидкости, которое будет иметь вид [23]

$$w_g \frac{d}{dz}(m_{gh}w_g + m_{pr}w) = -m_{gh}g - \frac{4}{3}\pi a_{gh}^3 \frac{dp}{dz} - \pi a_{gh}^2 \tau_b, \quad (6)$$

$$m_{gh} = \frac{4}{3}\pi a_g^3\rho_g^0 + \frac{4}{3}\pi(a_{gh}^3 - a_g^3)\rho_h^0, \quad m_{pr} = \frac{2}{3}\pi a_{gh}^3\rho_l^0, \quad (7)$$

$$w = w_g - w_l, \quad (8)$$

где m_{gh}, m_{pr} – соответственно масса гидратного пузырька и присоединенная масса; τ_b – сила трения между пузырьком, покрытым гидратной оболочкой и потоком жидкости, отнесенная к единице площади сечения поверхности пузырька, w – скорость миграции газового пузырька относительно жидкости.

При записи уравнения сохранения энергии воды в канале будем пренебрегать потерями тепла через стенки канала. Тогда можем записать следующее уравнение баланса тепла, которое будет иметь вид:

$$\frac{d}{dz}(M_1 c_1 T_1) = Q_{ls} - J_1 c_1 T_{hs}, \quad Q_{ls} = Sn4\pi a_{gh}^2 q_{ls}. \quad (9)$$

Здесь T_1 – температура воды в канале, c_1 – теплоемкость воды (при постоянном давлении); q_{ls} – интенсивность теплообмена между жидкостным потоком в канале и поверхностью гидратной оболочки пузырька, отнесенная к единице его площади, T_{hs} – температура поверхности гидратного пузырька.

Жидкость будем считать несжимаемой, а газ – калорически совершенным:

$$\rho_l^0 = \text{const}, \quad p = \rho_g^0 R_g T_{hs}.$$

Силовое и тепловое взаимодействия потока со стенками канала и гидратным пузырьком

Силу трения между потоком и каналом примем в виде [23]:

$$\tau_c = \xi_c \frac{\rho w_l^2}{2}, \quad \rho = (\alpha_g \rho_g^0 + \alpha_l \rho_l^0 + \alpha_h \rho_h^0), \quad \xi_c = \frac{0.3165}{\text{Re}_l^{0.25}}, \quad \text{Re}_l = \frac{2R\rho_l^0 w_l}{\mu_l}$$

Здесь выражение для коэффициента гидравлического сопротивления ξ_c соответствует формуле Блазиуса для гладких труб; Re_l – критерий Рейнольдса и μ_l – коэффициент динамической вязкости для жидкостного потока.

Сила трения между гидратным пузырьком и потоком жидкости может быть записана в виде [17, 24]:

$$\tau_b = \xi_b \frac{\rho_l^0 w^2}{2}, \quad \xi_b = \frac{12}{\text{Re}} (1 + 0.0811 \text{Re}^{0.879}), \quad \text{Re} = \frac{2a_{gh}\rho_l^0 w}{\mu_l}.$$

Будем полагать, что температура поверхности гидратного пузыря T_{hs} равна равновесной температуре образования гидрата T_s , которая соответствует значению давления p для данной глубины ($T_{hs} = T_s(p)$). Для зависимости $T_s(p)$ будем использовать выражение [25]

$$T_s(p) = T_{h0} + T_* \ln(p/p_{h0}). \quad (10)$$

Описание интенсивности образования гидратных пузырьков в случае теплообмена с окружающей водой

Интенсивность образования гидрата J_h представим:

$$J_h = Sn4\pi a_{gh}^2 j_h, \quad (11)$$

где j_h – интенсивность образования гидрата, отнесенная на единицу площади поверхности гидратного пузырька.

Согласно первой схемы, считаем, что гидратная корка имеет рыхлую структуру. Поэтому ее диффузионным сопротивлением при прохождении через нее газа будем пренебрегать. Следовательно, интенсивность образования гидрата опреде-

ляется лишь способностью окружающей частицы воды отводить тепло, выделившееся за счет гидратообразования.

Пренебрегая затратами тепла на изменение температуры всей газогидратной части, можем записать следующее условие баланса тепла как

$$j_h = \frac{q_{ls}}{l_h}. \quad (12)$$

Здесь l_h – удельная теплота образования гидрата.

Для интенсивности теплового потока между жидкостью в канале и поверхностью пузырька будем использовать формулу [23]

$$q_{ls} = \beta(T_{hs} - T_l), \quad \beta = \frac{\lambda_l Nu}{2a_{gh}}, \quad Nu = 2 + 0.46 Re^{0.55} Pr^{0.33}, \quad Pr = \frac{\mu_l c_l}{\lambda_l},$$

где Pr и Nu – приведенные числа Прандтля и Нуссельта; λ_l – эффективный коэффициент теплопроводности для жидкости.

Описание интенсивности образования гидратных пузырьков в случае диффузионного переноса газа через гидратную корку

Согласно второй схеме, будем считать, что интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией газа через гидратную корку. Здесь происходит диффузия метана к внешней поверхности газогидратной частицы, где газ мгновенно переходит в состав гидратной корки. При этом температура пузырька полностью следует за температурой окружающей воды ($T_{hs} = T_l$). Прочностными эффектами гидратной корки пренебрегаем ($p_g = p_l = p$).

Для описания процесса переноса газа через гидратную корку запишем уравнение диффузии как

$$\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = \frac{D_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right), \quad a_g < r < a_{gh}, \quad (14)$$

где ρ'_g – средняя плотность газа в твердом гидрате, который не входит в состав гидрата (свободный газ), D_g – коэффициент диффузии газа через гидратную корку.

Кроме того, пусть на внутренней ($r = a_g$) и на внешней ($r = a_{gh}$) поверхностях корки плотность удовлетворяет граничным условиям

$$\rho'_g = \rho_{g(s)} \quad \text{и} \quad \rho'_g = 0 \quad (15)$$

Здесь первое условие означает, что вблизи внутренней границы корки реализуется некоторое насыщение гидрата газом со значением плотности $\rho_{g(s)}$, второе – означает, что диффундирующий газ через гидратную корку на внешней поверхности частицы мгновенно переходит в состав гидрата. Квазистационарное ($\partial \rho'_g / \partial t = 0$) решение уравнение (14) при граничных условиях (15) имеет вид:

$$\rho'_g = \frac{\rho_{g(s)} (1/r - 1/a_{gh})}{(1/a_g - 1/a_{gh})}. \quad (16)$$

При этом для диффузионного притока газа к внешней поверхности гидратной корки ($r = a_{gh}$), можем записать

$$j_g = -D_g \left(\frac{\partial p'_g}{\partial r} \right) \Big|_{r=a_{gh}}. \quad (17)$$

Используя решение (16), отсюда можем получить

$$j_g = \frac{\rho_{g(s)} D_g}{(1/a_g - 1/a_{gh}) a_{gh}^2}. \quad (18)$$

Поскольку массовое содержание метана G и воды $(1 - G)$ в составе гидрата постоянно ($G = \text{const}$), то параметры j_l, j_h , а также j_g , выражающая интенсивность потребления газа, связаны как

$$j_g = G j_h, \quad j_l = (1 - G) j_h. \quad (19)$$

Тогда с учетом (18) и (19) интенсивность образования гидрата будет определяться как

$$j_h = \frac{D^* \rho_g^0}{G(1/a_g - 1/a_{gh}) a_{gh}^2}, \quad (20)$$

где $D^* = \rho_{g(s)} D_g / \rho_g^0$ – приведенный коэффициент диффузии газа.

Результаты расчетов

В расчетах полагаем, что источник газа расположен на глубине $h = 1500$ м. Для базовых параметров, определяющих геометрию и режим работы канала, принимались следующие численные величины для параметров: $R = 1$ м, $a_{g0} = 1$ мм, $M_{g0} = 1$ кг/с, $T_{i0} = 277$ К, $p = 15 \cdot 10^6$ Па. Коэффициент диффузии газа через гидратную корку принимался равным $D^* = 5 \cdot 10^{-10}$ м²/с [20, 21]. Тогда соответствующая равновесная температура для данного значения давления, согласно формуле (10), равна $T_s(p) = 290.6$ К.

На рис. 2 и рис. 3 представлены распределения массовых расходов газа и гидрата, скоростей газовых пузырьков и воды, температуры воды вдоль канала, а также радиусов газового и гидратного пузырька, когда интенсивность образования гидратной частицы лимитируется отводом тепла от поверхности пузырьков жидкостью для массовых расходов воды соответственно $M_{i0} = 100$ кг/с и $M_{i0} = 50$ кг/с. Из рис. 2, а и 2, в видно, что процесс гидратообразования заканчивается, т. е. газ в пузырьке полностью переходит в гидратное состояние на высоте порядка 0.5 м. При этом температура воды в канале не достигает равновесной температуры образования гидрата, что проиллюстрировано на рис. 2, в. Из рис. 2, б видно, что газовые пузырьки при заданной начальной скорости ускоряются и принимают максимальную скорость на высоте порядка 2.5 см, после чего скорости всплытия гидратных пузырьков уменьшаются. Из рис. 3, в видно, что процесс гидратообразования заканчивается на высоте порядка 1 м вследствие достижения водой равновесной температуры образования гидрата в канале. При этом газ в пузырьках не полностью переходит в гидратное состояние и пузырьки частично состоят из гидратной и газовой фаз, что показано на рис. 3, а и рис. 3, г.

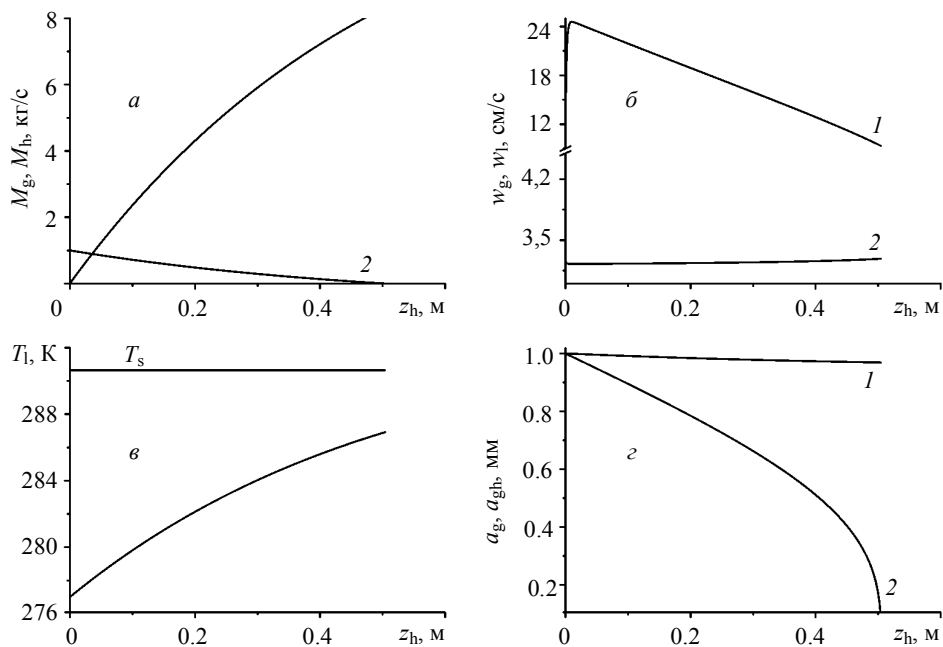


Рис. 2. Распределения массовых расходов (*a*): кр. 1 – гидрата и кр. 2 – газа; скоростей (*б*): кр. 1 – газовых пузырьков и кр. 2 – воды; температуры воды вдоль канала (*в*); радиусов (*г*): кр. 1 – газогидратного и кр. 2 – газового пузырька при полном образовании гидрата

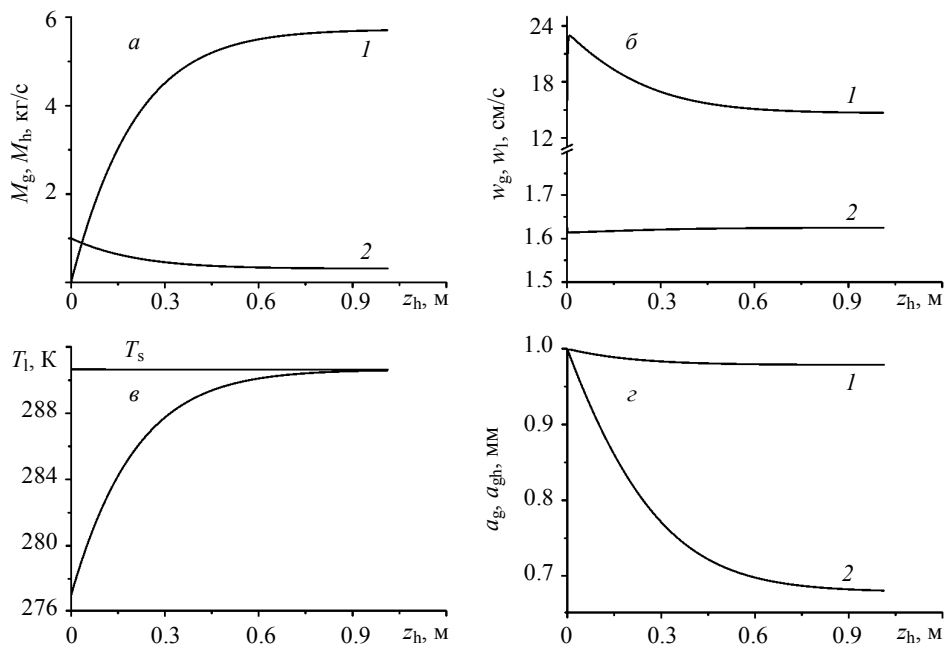


Рис. 3. Распределения массовых расходов (*a*): кр. 1 – гидрата и кр. 2 – газа; скоростей (*б*): кр. 1 – газовых пузырьков и кр. 2 – воды; температуры воды вдоль канала (*в*); радиусов (*г*): кр. 1 – газогидратного и кр. 2 – газового пузырька при частичном образовании гидрата

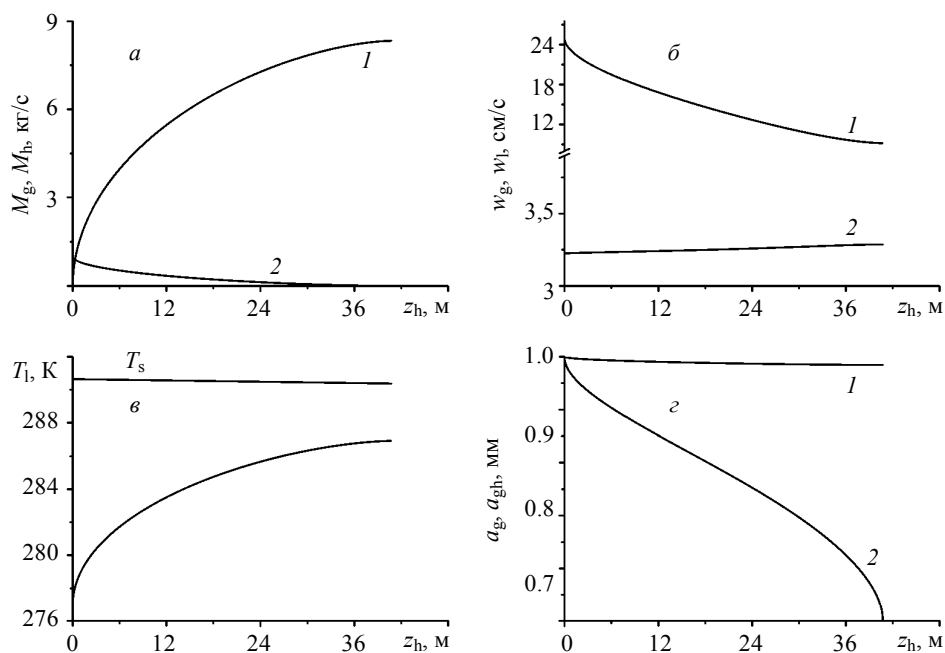


Рис. 4. Распределения массовых расходов (*a*): кр. 1 – гидрата и кр. 2 – газа; скоростей (*б*): кр. 1 – газовых пузырьков и кр. 2 – воды; температуры воды вдоль канала (*в*); радиусов (*г*): кр. 1 – газогидратного и кр. 2 – газового пузырька при полном образовании гидрата

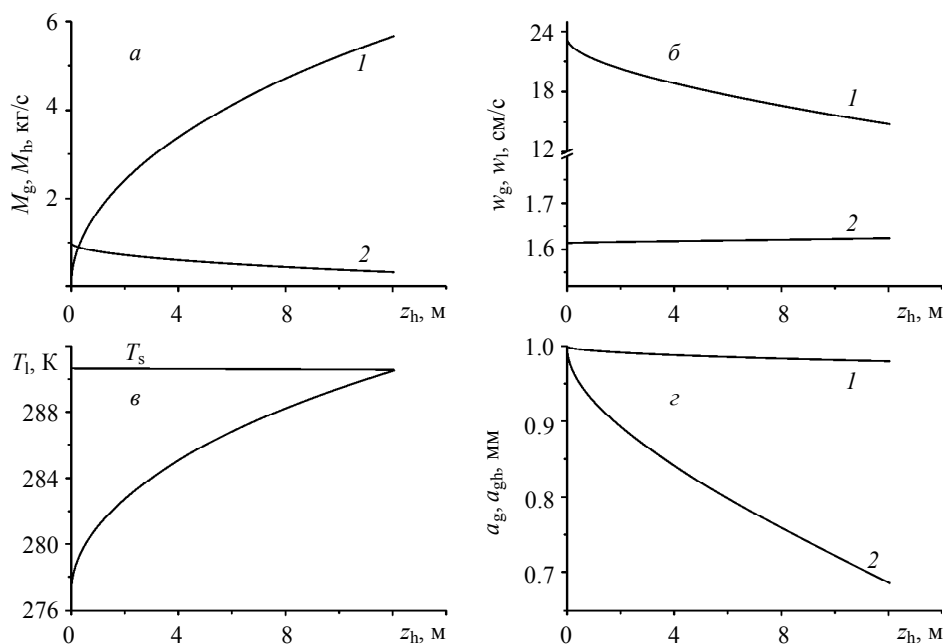


Рис. 5. Распределения массовых расходов (*a*): кр. 1 – гидрата и кр. 2 – газа; скоростей (*б*): кр. 1 – газовых пузырьков и кр. 2 – воды; температуры воды вдоль канала (*в*); радиусов (*г*): кр. 1 – газогидратного и кр. 2 – газового пузырька при частичном образовании гидрата

На рис. 4 и рис. 5 представлены распределения массовых расходов газа и гидрата, скоростей газовых пузырьков и воды, температуры воды вдоль канала, а также радиусов газового и гидратного пузырьков, когда интенсивность образования гидратных пузырьков лимитируется диффузией газа через гидратную корку для массовых расходов воды соответственно $M_{10} = 100$ и 50 кг/с.

Так же, как и для случая, результаты которого представлены на рис. 2, видно, что процесс гидратообразования заканчивается, когда газ в пузырьке полностью переходит в гидратное состояние (рис. 4, а и з), а температура воды в канале не достигает равновесной температуры образования гидрата (рис. 4, в). При этом высота, на которой завершается образование гидрата, составляет порядка 40 м.

Из рис. 5 аналогично, как и для случая, результаты которого представлены на рис. 3, видно, что процесс гидратообразования заканчивается вследствие достижения температуры воды в канале равновесной температуры образования гидрата для данного значения давления (рис. 5, в), а газ в пузырьках не полностью переходит в гидратное состояние и пузырьки частично состоят из гидратной и газовой фаз (рис. 5, а и з). При этом высота, на которой завершается образование гидрата, составляет порядка 12 м.

Из представленных результатов видно, что если интенсивность гидратообразования определяется отводом тепла от поверхности пузырьков жидкостью, то высота, на которой завершается процесс образования гидрата, составляет доли метров, а в случае диффузии газа через гидратную корку – десятки метров.

Таким образом, первая схема в случае, когда интенсивность образования гидрата определяется лишь способностью окружающей частицу воды отводить тепло, выделившееся за счет гидратообразования, реализует наибольший темп образования гидрата. Это обстоятельство не всегда характерно для условий океана. Однако такое рассмотренное приближение не лишено смысла. Данный случай может наблюдаться в лабораторных условиях в зависимости от качества воды и содержащихся в ней примесных частиц. В морской же воде интенсивность гидратообразования может значительно усиливаться при внедрении физико-химических добавок [15, 16].

Однако обзор литературы по миграции газовых пузырьков в условиях гидратообразования показал, что процесс образования гидратной корки является достаточно медленным [5, 10, 12]. Поэтому схема диффузионного переноса газа через гидратную корку наиболее адекватно описывает процесс роста газогидратной частицы, который наблюдался в опытах при всплытии метановых пузырьков в морской воде.

Критические значения массовых расходов газа и воды для процесса образования гидрата

В результате численного эксперимента было получено, что при различных значениях начального массового расхода воды возможно несколько случаев завершения процесса гидратообразования, когда либо температура воды в канале достигнет равновесной температуры ($M_{10} = 50$ кг/с), либо газовые пузырьки полностью превратятся в гидратные частицы ($M_{10} = 100$ кг/с). Поэтому существует некоторое критическое значение массового расхода воды при фиксированном значении расхода газа, необходимого для полного образования гидрата:

$$M_1^* = \frac{M_g^* l_h}{c_1 \Delta T G}. \quad (21)$$

Здесь M_g^* , M_1^* – критические значения массовых расходов газа и воды.

Таким образом, при миграции газовых пузырей в вертикальном канале возможны три режима протекания процесса гидратообразования газовых пузырьков. Если при данном значении массового расхода газа M_{g0} начальное значение массового расхода воды больше критического $M_{10} > M_1^*$, то газовые пузырьки полностью превращаются в гидратные частицы, при этом температура воды в канале не достигает равновесной температуры образования гидрата. Если $M_{10} < M_1^*$, то газовые пузырьки частично состоят из гидратной и газовой фаз, а при этом температура воды в канале достигает равновесной, и процесс гидратообразования завершается.

Если $M_{10} = M_1^*$, то в данном случае, как только газовые пузырьки полностью превратятся в гидратные частицы, так температура воды в канале достигает равновесной и процесс гидратообразования завершается.

На рис.6 представлена зависимость влияния начального массового расхода воды на процесс гидратообразования при различных значениях глубины функционирования газового источника для двух случаев.

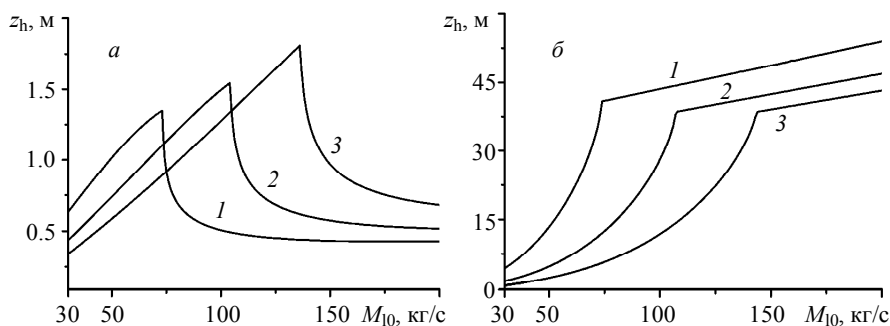


Рис. 6. Зависимость длины реактора от начального массового расхода воды при различной глубине источника газа: кр. 1 – $p = 15$ МПа, кр. 2 – $p = 10$ МПа, кр. 3 – $p = 8$ МПа для двух случаев: а – процесс гидратообразования лимитируется отводом тепла, б – диффузией газа через гидратную корку

Согласно формуле (1), для данных значений давлений равновесные температуры соответственно равны: $T_s(p) = 290.6$, 286.6 и 284.3 К. Тогда по формуле (21) минимальные значения массовых расходов воды будут соответственно равны: $M_1^* = 76$, 103 и 136 кг/с. Это означает, что чем выше расположен газовый источник от дна океана, тем критические значения расходов воды больше и пик на графиках смещается вправо.

Из рис. 6, а видно, что при увеличении начального массового расхода воды высота, на которой завершается процесс гидратообразования, растет до некоторого максимального значения, а затем начинает уменьшаться. Это связано с тем, что, если $M_{10} < M_1^{(\min)}$, процесс гидратообразования завершается при достижении

температуры жидкости в канале T_l равновесной температуры $T_s(p)$ для данного значения давления. С увеличением массового расхода жидкости, тепла необходимо затратить больше для того, чтобы температура воды достигла равновесной. Поэтому данный процесс заканчивается на больших высотах. При $M_{10} > M_1^{(\min)}$ процесс гидратообразования завершается при полном переходе газовых пузырей в гидратное состояние: чем больше M_{10} , тем больше увеличивается скорость движения воды, что, следовательно приводит к интенсивному теплосъему с поверхности гидратных пузырьков и соответственно к полному переходу газа в гидратное состояние.

Для случая диффузии газа через гидратную корку, когда протекает процесс частичного образования гидрата (до критического значения), видно (рис. 6, б), что с увеличением донного давления происходит рост высоты всплытия пузырьков. Это объясняется тем, что равновесная температура образования гидрата растет и данный процесс замедляется. При полном переходе газа в гидратное состояние (рис. 6, б), с увеличением массового расхода воды вновь происходит рост высоты реактора. Это объясняется тем, что с увеличением массового расхода воды происходит увеличение объемного содержания воды в реакторе, что приводит к уменьшению газосодержания и числа частиц в потоке, которое сопровождается ростом скорости их всплытия.

Заключение

Предложена и построена теоретическая модель процесса роста гидратной оболочки на поверхности всплывающих в восходящем потоке воды в вертикальном канале метановых пузырьков. Рассмотрены два механизма, определяющие кинетику гидратообразования в процессе всплытия газовых пузырьков. Согласно численным расчетам, установлено, что если интенсивность гидратообразования определяется отводом тепла от поверхности пузырьков жидкостью, то высота реактора составляет доли метров, а в случае, когда лимитируется диффузией газа через гидратную корку, – десятки метров.

Получены критические значения массовых расходов газа и воды, необходимые для процесса полного образования гидрата. Установлено, что при миграции газовых пузырьков в реакторе возможны два режима протекания процесса гидратообразования в зависимости от начального значения массового расхода воды: газовые пузырьки либо полностью переходят в гидратное состояние в виде отдельных включений, либо частично, образуя пузыри с гидратной скорлупой. Проведен анализ влияния гидростатического давления (глубин, на которых функционируют газовые источники) на динамику процесса гидратообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sauter E.J. et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles // *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. No. 243(3–4). P. 354.
2. Maksimov A.O., Sosedko E.V. Dynamics of sea bubbles covered by a hydrate skin // XVI Session of the Russian Acoustical Society, Moscow. November 14–18. 2005. P. 459.
3. Haeckel M. et al. Rising methane gas bubbles form massive hydrate layers at the seafloor // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. V. 68. No. 21. P. 4335.
4. Егоров А.В., Нигматулин Р.И., Рожков А.Н. Переход глубоководных метановых пузырей в твердые гидратные формы // Препринт ИПМех РАН № 1038. 2013.

5. Greinert J. et al. 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080m in the Black Sea: Hydroacoustic characteristics and temporal variability // *Earth and Planetary Science Letters*. 2006. V. 244. P. 1.
6. Römer M. et al. Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea – the Kerch seep area // *Marine Geology*. 2012. No. 319–322. P. 57.
7. Römer M. et al. The role of gas bubble emissions at deep-water cold seep systems: an example from the Makran continental margin, offshore Pakistan // *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom. July 17–21. 2011.
8. Skarke A. et al. Widespread methane leakage from the sea floor on the northern US Atlantic margin // *Nature Geoscience*. September 2014. V. 7. P. 657. DOI: 10.1038/NGEO2232
9. Gentz T. et al. A water column study of methane around gas flares located at the West Spitsbergen continental margin // *Continental Shelf Research*. 2014. V. 72. P. 107.
10. Rehder G et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // *Geophysical Research Letters*. 2002. No. 29. P. 21.
11. Smith A.J. et al. Thermogenic methane injection via bubble transport into the upper Arctic Ocean from the hydrate-charged Vestnesa Ridge, Svalbard // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. May 2014. V. 15. I. 5. P. 1945.
12. McGinnis D.F. et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // *Journal of Geophysical Research*. 2006. V. 111. P. 382.
13. Власов В.А. Диффузионно-феноменологическая теория образования гидрата из ледяного порошка // *Теоретические основы химической технологии*. 2012. Т. 46. № 6. С. 612 [Vlasov V.A. Phenomenological diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2012. V. 46. No. 6. P. 576].
14. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992.
15. 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.* 2004. С. 98.
16. 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.
17. Шагапов В.Ш., Тазетдинов Б.И., Нурисламов О.Р. К теории образования и разложения газогидратных частиц в процессе их всплытия в воде // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. 2013. № 6 (26). С. 106–113.
18. Gumerov N.A., Chahine G.L. Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation // *Fluid Dynamics*. 1992. No. 5. P. 664.
19. Zheng L., Yapa P.D. A model for simulating deepwater oil and gas blowouts – Part I: Theory and model formulation // *Journal of Hydraulic Research*. 2002. V. 41. No. 4. P. 339.
20. Гумеров Н.А. Автомодельный рост слоя газового гидрата, разделяющего газ и жидкость // *Механика жидкости и газа*. 1992. № 5. С. 78.
21. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов М.: Недра, 1974.
22. Luo Y.-T. et al. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column // *Chemical Engineering Science*. 2007. No. 62. P. 1000.
23. Нугматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Т. 1. 464 с.
24. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запryanov З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика: Справочное пособие. М.: Квантум, 1996.
25. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Kunsbaeva G.A. Теоретическое моделирование реактора, для процесса вымывания газа из гидрата // *Теорет.основы хим. технологии*. 2013. Т. 47. № 2. С. 208. [Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Kunsbaeva G.A. Theoretical modeling of a reactor for washing gas out of hydrates // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013. V. 47. No. 2. P. 159].

Статья поступила 13.12.2014 г.

Shagapov V. Sh., Chiglintseva A.S., Rusinov A.A. ON MECHANISMS OF THE HYDRATE SHELL GROWTH ON THE SURFACE OF SUPERNATANT GAS BUBBLES

DOI 10.17223/19988621/35/10

A theoretical model of the methane bubble migration under conditions of the hydrate development in an upward flow of water in a vertical pipe is proposed and constructed. We consider two limiting mechanisms that determine the hydrate development kinetics in the process of gas bubble floating-up. If the hydrate development intensity is determined by the heat removal from the bubble surface by a liquid, the height at which the hydrate formation process terminates amounts to fractions of meters; in the case where the process is limited by gas diffusion through the hydrated peel, tens of meters.

The critical mass flow rates of gas and water needed to complete the process of hydrate formation have been obtained. It is found that the migration of gas bubbles in the reactor is accompanied by two possible modes of the hydrate development depending on the initial mass flow rate of water: gas bubbles go over into the hydrated state either completely as separate inclusions or partially with the formation of bubbles with a hydrate shell. The influence of the initial mass flow of water on the dynamics of the hydrate formation process is analyzed at different values of hydrostatic pressure (or gas source operation depths).

Keywords: hydrate shell, water, gas, tubular reactor, heat removal, diffusion.

SHAGAPOV Vladislav Shaihulagzamovich (Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Institute of Mechanics of Ufa Branch, RAS, Ufa, Russian Federation)

E-mail: Shagapov@rambler.ru

CHIGLINTSEVA Angelina Sergeevna (Candidate of Physics and Mathematics, Bashkir State University, Birk, Russian Federation)

E-mail: changelina@rambler.ru

RUSINOV Aleksey Aleksandrovich (Bashkir State University, Birk, Russian Federation)

E-mail: irtysh2009@mail.ru

REFERENCES

1. Sauter E.J. et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, no. 243(3–4), pp. 354.
2. Maksimov A.O., Sosedko E.V. Dynamics of sea bubbles covered by a hydrate skin. *XVI Session of the Russian Acoustical Society*, Moscow, November 14–18, 2005, pp. 459.
3. Haeckel M. et al. Rising methane gas bubbles form massive hydrate layers at the seafloor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68, no. 21, pp. 4335.
4. Egorov A.V., Nigmatulin R.I., Rozhkov A.N. *Perekhod glubokovodnykh metanovykh puzyrey v tverdye gidratnye formy*. Preprint IPMekh RAN no. 1038, 2013. (in Russian)
5. Greinert J. et al. 1300-m-high rising bubbles from mud volcanoes at 2080 m in the Black Sea: Hydroacoustic characteristics and temporal variability. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, vol. 244, p. 1.
6. Römer M. et al. Geological control and magnitude of methane ebullition from a high-flux seep area in the Black Sea – the Kerch seep area. *Marine Geology*, 2012, no. 319–322, p. 57.
7. Römer M. et al. The role of gas bubble emissions at deep-water cold seep systems: an example from the Makran continental margin, offshore Pakistan. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011.
8. Skarke A. et al. Widespread methane leakage from the sea floor on the northern US Atlantic margin. *Nature Geoscience*, September 2014, vol. 7, p. 657. DOI: 10.1038/NGEO2232
9. 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.

10. Rehder G et al. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean. *Geophysical Research Letters*, 2002, no. 29, p. 21.
11. Smith A.J. et al. Thermogenic methane injection via bubble transport into the upper Arctic Ocean from the hydrate-charged Vestnesa Ridge, Svalbard. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, May 2014, vol. 15, issue 5, p. 1945.
12. McGinnis D.F. et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere?. *Journal of Geophysical Research*, 2006, vol. 111, p. 382.
13. Vlasov V.A. Phenomenological diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2012, vol. 46, no. 6, p. 576.
14. Istomin V.A., Yakushev V.S. *Gazovye gidraty v prirodnnykh usloviyakh*. Moscow, Nedra Publ., 1992. (in Russian)
15. Mel'nikov V.P., Nesterov A.N. Primenenie PAV v tekhnologiyakh transporta i khraneniya prirodnogo gaza v forme gazogidratov. *Fundamental'nye problemy razrabotki neftegazovykh mestorozhdeniy, dobychi i transportirovki uglevodorodnogo syr'ya: Materialy Mezhdunar. konf.*, 2004, p. 98. (in Russian)
16. Nesterov A.N. Primenenie poverkhnostno-aktivnykh veshchestv dlya intensivatsii protsessov obrazovaniya gidratov v tekhnologiyakh transporta i khraneniya gaza. *Sovremennoe sostoyanie gazogidratnykh issledovaniy v mire i prakticheskie rezul'taty dlya gazovoy promyshlennosti*. Moscow, OOO IRTs Gazprom Publ., 2004, p. 66. (in Russian)
17. Shagapov V.Sh., Tazetdinov B.I., Nurislamov O.R. K teorii obrazovaniya i razlozheniya gazogidratnykh chastits v protsesse ikh vsplytiya v vode. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika*, 2013, no. 6 (26), pp. 106–113. (in Russian)
18. Gumerov N.A., Chahine G.L. Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation. *Fluid Dynamics*, 1992, no. 5, pp. 664.
19. Zheng L., Yapa P.D. A model for simulating deepwater oil and gas blowouts – Part I: Theory and model formulation. *Journal of Hydraulic Research*, 2002, vol. 41, no. 4, p. 339.
20. Gumerov N.A. Avtomodel'nyy rost sloya gazovogo gidrata, razdelyayushchego gaz i zhidkost'. *Mekhanika zhidkosti i gaza*, 1992, no. 5, p. 78. (in Russian)
21. Makogon Yu.F. *Gidraty prirodnnykh gazov*. Moscow, Nedra Publ., 1974. (in Russian)
22. Luo Y.-T. et al. Study on the kinetics of hydrate formation in a bubble column. *Chemical Engineering Science*, 2007, no. 62, p. 1000.
23. Nigmatulin R.I. *Dinamika mnogofaznykh sred*. Moscow, Nauka Publ., 1987, vol. 1. 464 p. (in Russian)
24. Kutepov A.M., Polyanin A.D., Zapryanov Z.D., Vyaz'min A.V., Kazenin D.A. *Khimicheskaya gidrodinamika: Spravochnoe posobie*. Moscow, Kvantum Publ., 1996. (in Russian)
25. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Kunsbaeva G.A. Theoretical modeling of a reactor for washing gas out of hydrates. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2013, vol. 47, no. 2, p. 159.