

УДК 532.546

DOI 10.17223/19988621/46/11

В.Ш. Шагапов, А.С. Чиглинцева, С.В. Белова**ЗАДАЧА ОБ ОБРАЗОВАНИИ ГАЗОГИДРАТА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ, НАСЫЩЕННОМ ГАЗОМ И СНЕГОМ¹**

Рассмотрена задача об образовании газогидрата в замкнутом объеме, в исходном состоянии, насыщенном снегом и газом. Для кинетики гидратообразования принята диффузионная схема, которая предполагает диффузию газа через гидратный слой, образующийся между фазами газа и льда (или воды), к границе контакта лед (или вода) – гидрат. Показано, что образование гидрата может происходить как при отрицательной, так и при положительной температурах, а также на точке плавления льда. Получены условия, определяющие начальное состояние системы «газ + снег», при которых происходит полный переход снега в гидратное состояние.

Ключевые слова: образование гидрата, замкнутый объем, гидратонасыщенность, снегонасыщенность, ледяные частицы, приведенный коэффициент диффузии газа, система «газ+снег».

Согласно геологическим исследованиям, известно, что запасы метана в виде природных гидратов сосредоточены как в зонах вечной мерзлоты, так и на больших глубинах Мирового океана [1–5] и имеют довольно большие объемы, по оценкам специалистов, порядка $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$ [1, 2]. В связи с этим возникает проблема как освоения таких источников энергии, так и хранения больших объемов газа в гидратном состоянии. Согласно лабораторным экспериментам, известен эффект самоконсервации, позволяющий хранить газ при отрицательных температурах и небольших значениях давлений порядка нескольких атмосфер [4].

Существование гидратов газа в породах криолитозоны подтверждают экспериментальные исследования по образованию гидратов в поровом пространстве во влажных породах, насыщенных метаном, как при отрицательной, так и при положительной температурах [5].

Известно, что интенсивность роста гидратной пленки при контакте газа и льда, а также газа и воды в условиях стабильности гидрата зависит от качества и состава воды, льда и газа, а также наличия различных солей, примесных частиц и капиллярных добавок [2, 7]. В работах [8] была рассмотрена кинетика гидратообразования предполагающая диффузию газа через гидратную оболочку, возникающую между газом и льдом. Авторами [9] была построена модель процесса образования гидрата углекислого газа при температуре 263 К, давлении 6 МПа из ледяных шариков порядка 100 мкм. Было получено время полного перехода углекислого газа в состав гидрата, которое составило порядка 1 года.

Согласно экспериментальным данным, установлено, что гидратообразование метана и диоксида углерода из ледяного порошка при отрицательных температурах происходит в две стадии: формирование гидратных пятен и их рост на по-

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-11-20022).

верхности ледяных сферических частиц с последующим увеличением гидратного слоя, определяющегося диффузией газа сквозь гидратную оболочку к ледяному ядру [9–11].

Согласно имеющимся экспериментальным данным, на поверхности газовых пузырьков, всплывающих с больших глубин (порядка 500 – 2000 м) в условиях стабильности гидрата может образовываться гидратная корка [12–14].

В работах [6, 9, 15–17] экспериментально установлено и теоретически доказано, что основным механизмом образования гидрата при отрицательной температуре является диффузия газа через образующийся гидратный слой к границе контакта лед – гидрат. Следует отметить, что большинство из рассмотренных моделей имеют достаточно много эмпирических параметров, отвечающих за кинетику образования гидрата, значения которых весьма скудно представлены в литературе.

В связи с этим возникает интерес к исследованиям, касающимся описания и установления механизмов процесса гидратообразования.

Целью данной работы является математическое моделирование процесса образования газогидрата в замкнутом объеме, в исходном состоянии насыщенном снегом и газом.

Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим замкнутый объем, в исходном состоянии насыщенный снегом $S_i = S_{i0}$ и газом $S_g = S_{g0}$, при температуре T_0 , которая находится ниже точки плавления льда $T < 0$ °C, и давлении p_0 . Кроме того, начальная температура T_0 ниже температуры $T_s(p_0)$ фазового равновесия системы «газ+снег+гидрат» для исходного значения давления p_0 .

Запишем следующие уравнения сохранения масс для газа, гидрата, снега (или воды):

$$\frac{dM_g}{dt} = -J_g, \quad \frac{dM_h}{dt} = J_h, \quad \frac{dM_j}{dt} = -J_j, \quad j = i, w, \quad (1)$$

$$M_j = \rho_j^0 S_j, \quad j = g, h, i, w. \quad (2)$$

Здесь ρ_j^0, S_j ($j = g, h, i, w$) – соответственно истинные плотности и относительная объемная насыщенность фаз (индекс $j = g, h, i, w$ соответствует параметрам, относящимся соответственно к газу, гидрату, снегу и воде), J_g, J_j ($j = i, w$) – интенсивности потребления, газа и снега (или воды), которые идут на образование гидрата с интенсивностью J_h в единице объема среды.

Поскольку газогидрат является клатратным соединением с массовым содержанием газа G , то для J_g, J_h и J_j ($j = i, w$) должны выполняться следующие соотношения [18–20]:

$$J_g = GJ_h, \quad J_j = (1 - G)J_h, \quad j = i, w. \quad (3)$$

Полагая, что температуры для составляющих фаз совпадают, и используя выражения (1) и (3), уравнение притока тепла будет иметь вид

$$\frac{d}{dt}(\rho c T) = \frac{J_g}{G} l_h, \quad (4)$$

$$\rho c = \rho_g^0 S_g c_g + \rho_h^0 S_h c_h + \rho_j^0 S_j c_j, \quad (j = i, w).$$

Здесь c_j ($j = g, h, i, w$) и ρc – соответственно удельная теплоемкость фаз и удельная объемная теплоемкость системы «газ + гидрат + снег» (или «газ + гидрат + вода»), l_h – удельная теплота образования гидрата из снега (или воды), отнесенная на единицу его массы.

Снег, гидрат и воду будем считать несжимаемыми, а газ – калорически совершенным:

$$\rho_i^0, \rho_h^0, \rho_w^0 = \text{const}, \quad p = \rho_g^0 R_g T. \quad (5)$$

Этап образования гидрата при отрицательной температуре ($T < 0^\circ \text{C}$)

С учетом соотношения (3) из второго и третьего уравнений (1) следует интеграл

$$S_i \rho_i^0 + (1 - G) S_h \rho_h^0 = \text{const}. \quad (6)$$

Если для исходного состояния ($t \leq 0$) принять $S_h = 0$ и $S_i = S_{i0}$, то из (6) имеем

$$\rho_i^0 (S_{i0} - S_i) = (1 - G) S_h \rho_h^0. \quad (7)$$

На основе кинематического условия

$$S_i + S_h + S_g = 1 \quad (8)$$

из выражения (7) можем получить

$$S_h = \frac{1 - S_{i0} - S_g}{1 - \frac{\rho_h^0 (1 - G)}{\rho_i^0}}, \quad S_i = S_{i0} - \frac{\rho_h^0}{\rho_i^0} (1 - G) S_h.$$

Таким образом текущие величины гидратонасыщенности S_h и снегонасыщенности S_i однозначно определяются текущим значением газонасыщенности S_g .

На данном этапе образование гидрата происходит до тех пор, пока температура в замкнутом объеме не достигнет равновесной температуры гидратообразования $T_s(p)$ для соответствующего текущего давления или пока снег полностью не перейдет в состав гидрата. Если эти условия не выполняются, то будет достигаться в замкнутом объеме точка плавления льда (0°C).

**Этап образования гидрата
на точке плавления льда ($T = 0^\circ\text{C}$)**

Запишем условия, которые одновременно определяют конечное (на первом этапе) и начальное (на втором этапе) состояния системы «газ + снег + гидрат»:

$$T = 0^\circ\text{C}, \quad S_i = S_{(ie)}, \quad S_g = S_{(ge)}, \quad S_h = S_{(he)}. \quad (9)$$

Поскольку данный этап только проходит в адиабатическом режиме и все тепло, выделяемое при гидратообразовании идет на плавление льда, то уравнение баланса тепла будет иметь вид

$$\frac{dM_i}{dt} = -\frac{l_h}{l_i} \frac{dM_h}{dt}, \quad (10)$$

где l_i – удельная теплота плавления льда, отнесенная на единицу его массы.

При переходе через точку плавления льда ($T = 0^\circ\text{C}$), снег частично превращается в воду и частично переходит в гидратное состояние. Тогда соответствующие условия баланса массы можно записать в виде

$$\frac{dM_i}{dt} = -\frac{dM_w}{dt} - (1-G) \frac{dM_h}{dt}. \quad (11)$$

Из уравнений (10) и (11) с учетом (2) следуют интегралы

$$\rho_i^0 S_i l_i + \rho_h^0 S_h l_h = \text{const}; \quad (12)$$

$$\rho_i^0 S_i + (1-G) \rho_h^0 S_h + \rho_w^0 S_w = \text{const}. \quad (13)$$

Поскольку на данном этапе присутствуют фазы воды, снега, гидрата и газа, кинематическое соотношение, аналогично (8), запишется как

$$S_g + S_h + S_i + S_w = 1. \quad (14)$$

Принимая во внимание условия (9) с учетом (14) из (12) и (13), получим выражения для текущих значений гидратонасыщенности, снегонасыщенности и водонасыщенности в зависимости от текущей газонасыщенности:

$$S_h = \frac{\rho_w^0 (1 - S_g - S_{(ie)}) - \rho_h^0 \left((1-G) + (\rho_w^0 - \rho_i^0) \frac{l_h}{\rho_i^0 l_i} \right) S_{(he)}}{\left(\rho_w^0 - \rho_h^0 (1-G) - (\rho_w^0 - \rho_i^0) \frac{\rho_h^0 l_h}{\rho_i^0 l_i} \right)},$$

$$S_i = S_{(ie)} - \frac{\rho_h^0 l_h}{\rho_i^0 l_i} (S_h - S_{(he)}),$$

$$S_w = \frac{\rho_i^0}{\rho_w^0} (S_{(ie)} - S_i) - (1-G) \frac{\rho_h^0}{\rho_w^0} (S_h - S_{(he)}).$$

На данном этапе процесс образования гидрата завершается, если равновесная температура $T_s(p)$ для текущего значения давления достигает точки плавления льда (0°C), иначе дальнейшее образование гидрата будет происходить в области положительной температуры ($T > 0^\circ\text{C}$).

Этап образования гидрата при положительной температуре ($T > 0^\circ\text{C}$)

Начальными условиями для данного этапа будут условия характеризующие конечное состояние системы «газ+снег+вода+гидрат», которые можно записать в виде

$$T = 0^\circ\text{C}, S_i = 0, S_w = S_{(wd)}, S_g = S_{(gd)}, S_h = S_{(hd)}. \quad (15)$$

Из второго и третьего уравнений (1) следует интеграл

$$S_w \rho_w^0 + (1 - G) S_h \rho_h^0 = \text{const}. \quad (16)$$

С учетом кинематического соотношения

$$S_w + S_g + S_h = 1$$

и начальных условий (15) из (16) следует выражение для текущих значений гидратонасыщенности и водонасыщенности, в зависимости от текущего значения газонасыщенности

$$S_h = \frac{(1 - S_g - S_{(wd)}) - (1 - G) \frac{\rho_h^0}{\rho_w^0} S_{(hd)}}{\left(1 - \frac{\rho_h^0 (1 - G)}{\rho_w^0}\right)},$$

$$S_w = S_{(wd)} - (1 - G) \frac{\rho_h^0}{\rho_w^0} (S_h - S_{(hd)}).$$

Завершением процесса образования гидрата будет достижение одного из двух условий: либо вода полностью перейдет в гидратное состояние, либо температура системы «газ + вода + гидрат» достигнет равновесного значения $T_s(p)$ для текущего давления в замкнутом объеме.

В качестве зависимости равновесной температуры $T_s(p)$ гидратообразования от текущего значения давления примем выражение [18]

$$T_s(p) = T_{(s0)} + T_* \ln \left(\frac{p}{p_{(s0)}} \right), \quad (17)$$

где $T_{(s0)}$, $p_{(s0)}$ – соответственно равновесные значения температуры и давления системы «газ + снег + гидрат», T_* – эмпирический параметр, зависящий как от вида газогидрата, так и от рассматриваемых диапазонов температур и давлений.

Диффузионная кинетика гидратообразования

Примем некоторую предельную схему, согласно которой снег представляет собой сферические кристаллики льда с начальным радиусом a_{i0} . Будем полагать, что интенсивность гидратообразования лимитируется диффузией газа через твердую гидратную корку, образующуюся между фазами газа и льда (или воды), к границе контакта лед (или вода) – гидрат.

Рассмотрим одиночную гидратную частицу с внешним постоянным радиусом гидратного слоя a и внутренним радиусом a_h , меняющимся за счет процесса гидратообразования.

Если насыщенности фаз (снега и воды) для одной частицы принять S'_j , тогда начальная снегонасыщенность S_{i0} и текущая снегонасыщенность (или водонасыщенность) S_j могут быть связаны следующим образом:

$$S_j = S'_j S_{i0}, \quad j = i, w, \quad (18)$$

где

$$S'_j = \frac{a_h^3}{a^3}. \quad (19)$$

Подставляя (19) в (18), получим выражение для текущего значения внутреннего радиуса гидратного слоя a_h от текущего значения снегонасыщенности (или водонасыщенности)

$$a_h = a_{i0} \sqrt[3]{S_j / S_{i0}}, \quad j = i, w.$$

В случае, когда образование гидрата проходит через точку плавления льда, полагаем, что образуется водное ядро с радиусом a_w в центре гидратной частицы. Тогда текущие значения для снегонасыщенности и водонасыщенности для одной частицы могут быть соответственно записаны

$$S'_i = \frac{a_h^3 - a_w^3}{a^3}; \quad (20)$$

$$S'_w = \frac{a_w^3}{a^3}. \quad (21)$$

Подставляя (21) в (20) и используя выражение (18), получим выражение для внутреннего радиуса гидратного слоя гидратной частицы через текущие значения снегонасыщенности и водонасыщенности

$$a_h = a_{i0} \sqrt[3]{(S_i + S_w) / S_{i0}}.$$

Поскольку скорость образования гидрата лимитируется диффузией газа через образовавшийся гидратный слой (с внешним радиусом a и внутренним радиусом a_h) между газом и снегом (или водой), то такой газ со средней плотностью ρ'_g в гидрате будем называть диффундирующим газом. Запишем уравнение диффузии [16, 21]

$$\frac{\partial \rho_g'}{\partial t} = \frac{D_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho_g'}{\partial r} \right) \quad (a_h < r < a). \quad (23)$$

Далее будем использовать квазистационарное решение уравнения (23), полагая, что $\partial \rho_g' / \partial t = 0$ при следующих граничных условиях:

$$\rho_g' = \rho_{g(s)}, \quad r = a; \quad \rho_g' = 0, \quad r = a_h. \quad (24)$$

Такое решение имеет вид

$$\rho_g' = \frac{\rho_{g(s)}(r - a_h)}{r \left(1 - \frac{a_h}{a} \right)}. \quad (25)$$

Здесь $\rho_{g(s)}$ – концентрация насыщения подвижного газа в составе гидрата.

Запишем выражение для потока массы газа к поверхности контакта между льдом (или водой) и гидратом, отнесенного на единицу площади ледяного (или водного) сферического шарика

$$j_g = -D_g \left(\frac{\partial \rho_g'}{\partial r} \right)_{a_h}.$$

Подставляя сюда решение (25), получим выражение для интенсивности потребления газа, идущего на образование гидрата, отнесенное на единицу площади ледяной частицы (или водного ядра):

$$j_g = \frac{D_g \rho_{g(s)}}{a_h \left(1 - \frac{a_h}{a} \right)}. \quad (26)$$

Число ледяных сфер с радиусом a_{i0} в единице объема запишем в виде

$$n = \frac{3S_{i0}}{4\pi a_{i0}^3}. \quad (27)$$

Тогда удельная площадь поверхности контакта между фазами льда (или воды) и гидрата представим как

$$S = 4\pi a_h^2 n. \quad (28)$$

Учитывая (26) – (28) и полагая неизменным внешний радиус гидратной частицы, получим выражение для интенсивности расхода газа, отнесенной на единицу объема:

$$J_g = \frac{3S_{i0} D_g \rho_{g(s)}}{a_0^2 \left(\frac{a_0}{a_h} - 1 \right)}. \quad (29)$$

Здесь $\rho_{g(s)}$ и D_g являются неизвестными эмпирическими параметрами. Поэтому

введем один эмпирический параметр, приведенный коэффициент диффузии для газа, отвечающий за кинетику образования гидрата в виде

$$D = \frac{D_g \rho_{g(s)}^0}{\rho_g}. \quad (30)$$

Тогда выражение (29) с учетом (30) примет вид

$$J_g = \frac{3S_{i0} D \rho_g^0}{a_0^2 \left(\frac{a_0}{a_h} - 1 \right)}.$$

Принятая в работе схема гидратообразования позволяет описать процесс перехода снега (или воды) в гидратное состояние введением только одного параметра – приведенного коэффициента диффузии D . Такая кинетика в плане описания качественной и количественной картины процесса образования гидратной частицы из газа и снега (или воды) неплохо согласуется с опытными данными и теоретическими расчетами по описанным моделям в работах [9–11].

Однако, как было отмечено выше, согласно лабораторным исследованиям, образование гидрата зависит от многих факторов, связанных как с качеством и состоянием гидратообразующих компонент, так и с термобарическими условиями. В связи с этим, коэффициент диффузии газа через гидратный слой, который отвечает за кинетику гидратообразования, может принимать различные значения, которые вообще говоря, неизвестны и требуют определения. Поэтому, чтобы полученная система уравнений была не зависима от приведенного коэффициента диффузии, введем следующий безразмерный параметр:

$$\tau = t/t_0, \quad (t_0 = a_0^2/D).$$

Результаты численных расчетов

Для теплофизических параметров, газа, льда, воды и гидрата были приняты следующие значения:

$$G = 0.12, \quad R_g = 520 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \quad \rho_h^0 = 910 \text{ кг}/\text{м}^3, \quad \rho_i^0 = 900 \text{ кг}/\text{м}^3,$$

$$\rho_w^0 = 1000 \text{ кг}/\text{м}^3, \quad c_w = 4200 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \quad c_g = 1800 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}),$$

$$c_h = 2050 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}), \quad l_i = 3.3 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{кг}.$$

Для равновесной температуры и соответствующего давления, а также эмпирического параметра, входящих в формулу (17), и для удельной теплоты образования гидрата были приняты следующие значения:

$$\text{а) при } T < 0^\circ \text{C} : T_{(s0)} = 263 \text{ К}, \quad p_{(s0)} = 1.86 \text{ МПа}, \quad T_* = 31 \text{ К}, \quad l_h = 1.5 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{кг};$$

$$\text{б) при } T > 0^\circ \text{C} : T_{(s0)} = 273 \text{ К}, \quad p_{(s0)} = 2.56 \text{ МПа}, \quad T_* = 10 \text{ К}, \quad l_h = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{кг} [1–3].$$

Для температуры, давления и радиуса сферических ледяных частиц, характеризующих начальное состояние системы «газ + снег», принимались соответственно следующие значения: $T_0 = 243 \text{ К}$, $p_0 = 10 \text{ МПа}$, $a_0 = 10^{-5} \text{ м}$. Равновесная температура для соответствующего начального значения давления согласно формуле (17) на графиках обозначена штриховой линией.

На рис. 1 представлены зависимости температуры и давления, насыщенностей газа, льда, гидрата от безразмерного времени τ для начальной снегонасыщенности $S_{i0} = 0.6$. Из графиков видно, что процесс образования гидрата из снега и газа завершается в области отрицательных температур при достижении в замкнутом объеме равновесной температуры гидратообразования $T_s(p)$. При этом конечное состояние системы «газ+снег» представлено фазами снега, газа и гидрата.

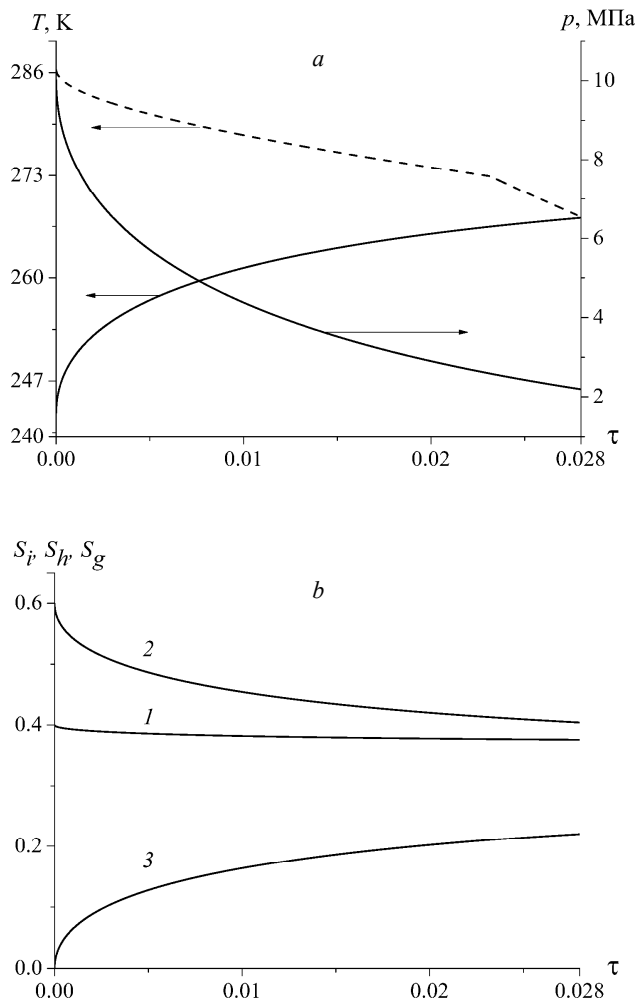


Рис. 1. Зависимость температуры и давления (а), насыщенности (б): 1 – газа, 2 – льда и 3 – гидрата в замкнутом объеме от безразмерного времени τ

Fig. 1. Dependence of the (a) temperature, pressure, and (b) saturation: 1, gas; 2, ice; and 3, hydrate in a closed volume on dimensionless time τ

На рис. 2 иллюстрируется процесс полного перехода снега в гидратное состояние, где для начальных параметров давления, температуры и снегонасыщенности были приняты соответственно следующие значения: $p_0 = 50$ МПа, $T_0 = 243$ К и $S_{i0} = 0.6$.

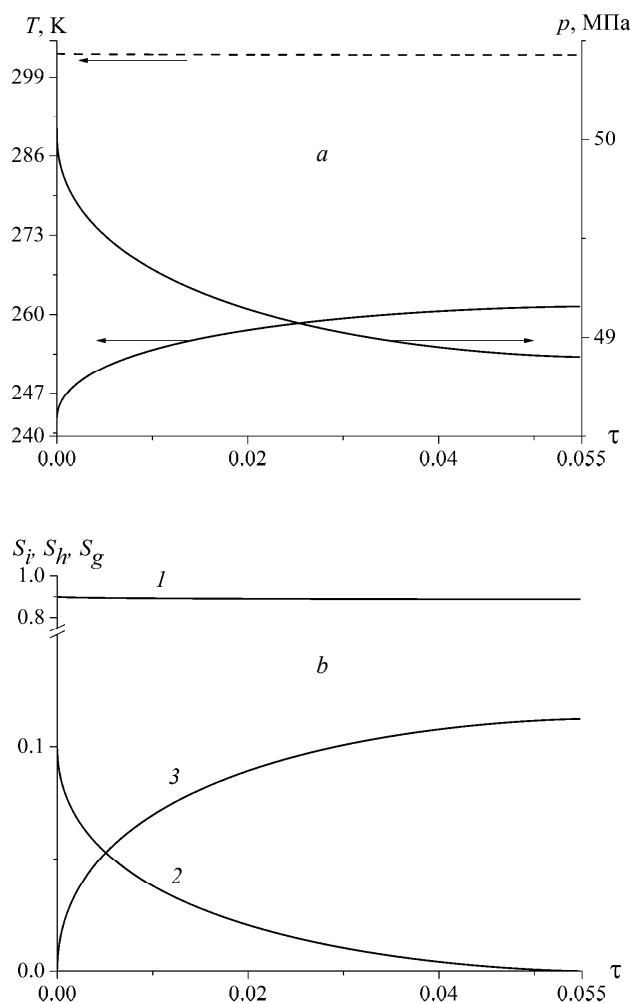


Рис. 2. Зависимость температуры и давления (а), насыщенности (b): 1 – газа, 2 – льда и 3 – гидрата в замкнутом объеме от безразмерного времени τ

Fig. 2. Dependence of the (a) temperature, pressure, and (b) saturation: 1, gas; 2, ice; and 3, hydrate in a closed volume on dimensionless time τ

На рис. 3 и 4 представлены аналогичные зависимости, что и на рис. 1, для случаев, когда начальные снегонасыщенности соответственно равны $S_{i0} = 0.4$ и $S_{i0} = 0.2$. При указанных выше начальных параметрах системы «газ+снег», из рис. 3 видно, что образование гидрата проходит через два этапа и завершается при достижении равновесной температуры $T_s(p)$ точки плавления льда (0°C), при этом в конечном состоянии одновременно присутствуют фазы газа, льда, воды и гидрата.

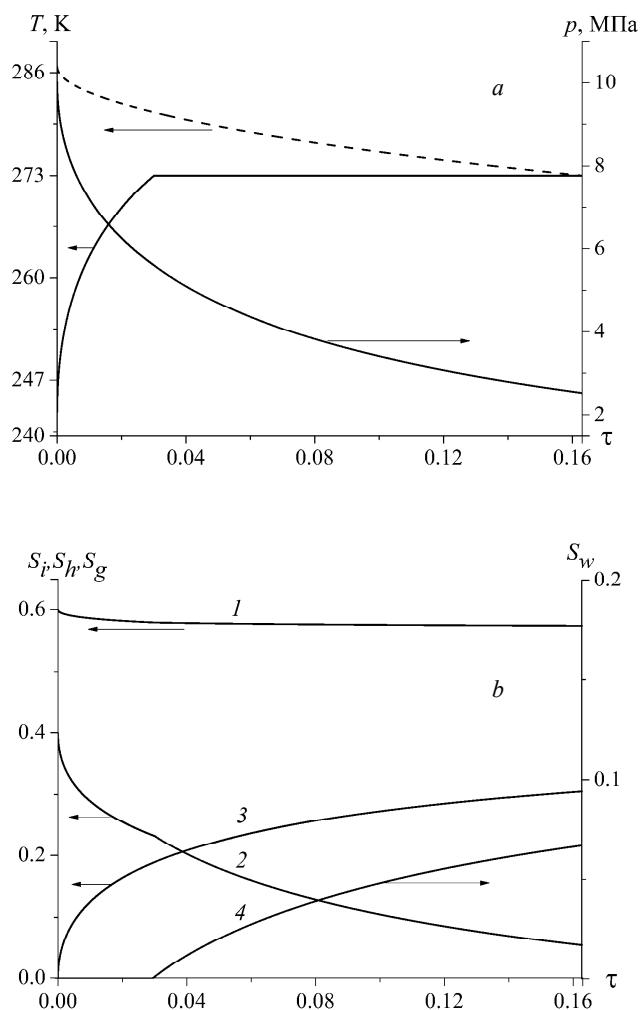


Рис. 3. Зависимость температуры и давления (а), насыщенности (b): 1 – газа, 2 – льда, 3 – гидрата и 4 – воды в замкнутом объеме от безразмерного времени τ

Fig. 3. Dependence of the (a) temperature, pressure, and (b) saturation: 1, gas; 2, ice; 3, hydrate; and 4, water in a closed volume on dimensionless time τ

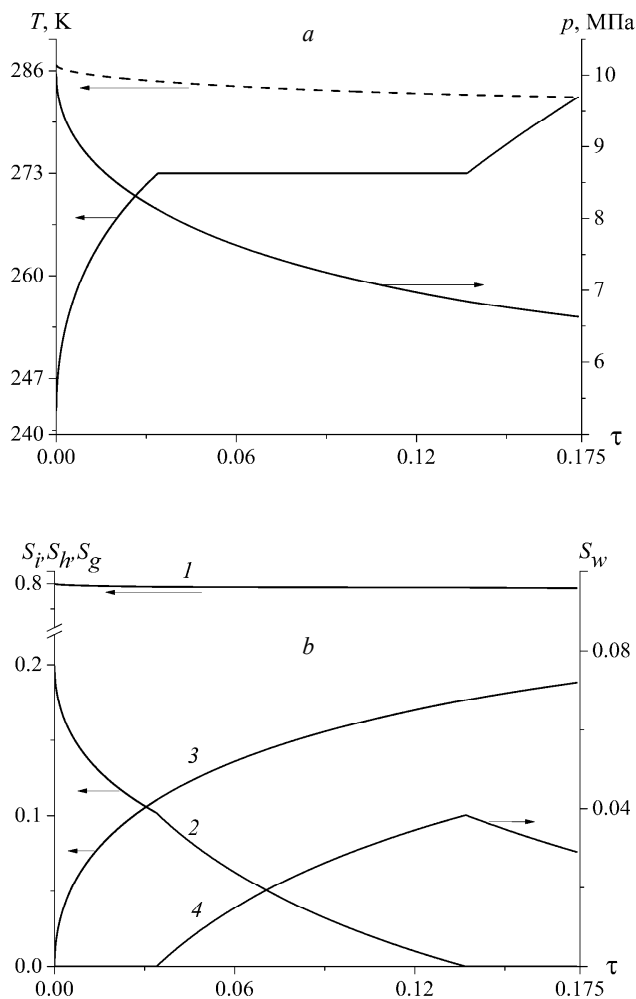


Рис. 4. Зависимость температуры и давления (а), насыщенностей (b): 1 – газа, 2 – льда, 3 – гидрата и 4 – воды в замкнутом объеме от безразмерного времени τ

Fig. 4. Dependence of the (a) temperature, pressure, and (b) saturation: 1, gas; 2, ice; 3, hydrate; and 4, water in a closed volume on dimensionless time τ

Из рис. 4 видно, что процесс гидратообразования проходит в три этапа и завершается при достижении температуры равновесного значения в положительной области, причем в конечном состоянии присутствуют фазы газа, воды и гидрата.

Установлено, что образование гидрата может проходить в три этапа и завершаться в области положительных температур при начальной снегонасыщенности $S_{i0} = 0.2$ и давлении $p_0 = 50$ МПа. При этом происходит полный переход снега в гидратное состояние, что проиллюстрировано на рис. 5.

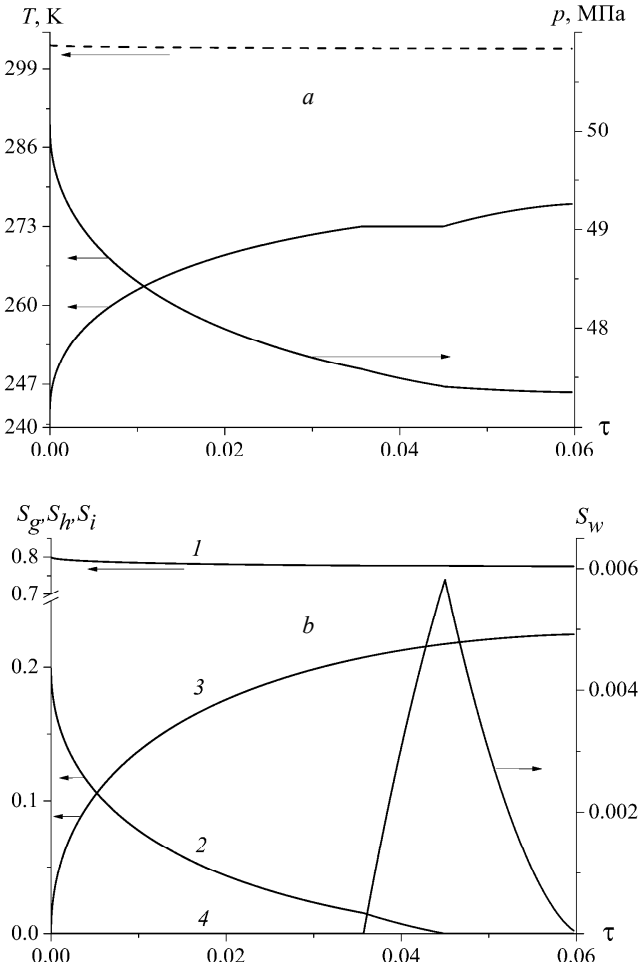


Рис. 5. Зависимость температуры и давления (а), насыщенностей (b): 1 – газа, 2 – льда, 3 – гидрата и 4 – воды в замкнутом объеме от безразмерного времени τ
Fig. 5. Dependence of the (a) temperature, pressure, and (b) saturation: 1, gas; 2, ice; 3, hydrate; and 4, water in a closed volume on dimensionless time τ

Закключение

В работе изучен процесс гидратообразования в замкнутом объеме, в исходном состоянии насыщенном снегом и газом. Получены распределения температуры, давления и насыщенностей фаз, зависящие от безразмерного параметра. Получены условия, определяющие исходное состояние системы «газ + снег», при которых происходит полный переход снега в гидратное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
2. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
3. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. CRC Press, Taylor & Francis group, 2008. 119 p.
4. Истомин В.А., Нестеров А.Н., Чувилин Е.М., Квон В.Г., Решетников А.М. Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К // Газохимия. 2008. № 3. С. 30–44.
5. Чувилин Е.М., Козлова Е.В. Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли. 2005. Т. IX. № 1. С. 73–80.
6. Liu W., Chen Y., Zhu Y., Song Y., Li Y., Li Q., Wang L. Effects of Different Mining Methods on the Strength Behavior of Gas Hydrate-Bearing Sediments // The 6th International Conference on Applied Energy – ICAE2014 Energy Procedia 61 (2014). P. 547–551.
7. Нестеров А.Н. Кинетика и механизмы гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: дис. ... докт. хим. наук. Тюмень, 2006.
8. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
9. Staykova D.K., Kuhs W.F., Salamatina A.N., Hansen T. Formation of Porous Gas Hydrate from Ice Powders: Diffraction Experiments and Maltistage Model // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. No. 37. P. 10299–10311.
10. Кухс В.Ф., Саламатин А.Н. Образование газовых гидратов в ледяных порошках: кинетика, стадии роста, эффекты полидисперсности // XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: сборник трудов. Казань, 20–24 августа 2015 г. – С. 2222–2224.
11. Kuhs W.F., Staykova D.K., Salamatina A.N. Formation of Methane Hydrate from Polydisperse Ice Powders // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. No. 26. P. 13283–13295.
12. McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // J. Geophysical Research. 2006. V. 111. P. 382 – 386.
13. Rehder G., Brewer P.W., Peltzer E.T., Friederich G. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean // Geophysical Research Letters. 2002. V.29. No. 15. P. 21–24.
14. Шагапов В.Ш., Чиглицева А.С., Русинов А.А. О механизмах роста гидратной оболочки на поверхности всплывающих газовых пузырьков // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2015. № 3(35). С. 73–86.
15. Xiaoping Wang, Arthur J. Schultz, and Yuval Halpern. Kinetics of Methane Hydrate Formation from Polycrystalline Deuterated Ice // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. No. 32. P. 7304–7309.
16. Власов В.А. Диффузионно-феноменологическая теория образования газового гидрата из ледяного порошка // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 6. С. 612–619.
17. Liu W., Li Q., Song Y., Zhang L., Yang M., Wang L., Chen Y. Diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder without melting // Energy Procedia. 2014. V. 61. P. 513–522.
18. Хасанов М.К. Исследование режимов образования газогидратов в пористой среде, частично насыщенной льдом // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22. № 2. С. 255–266.
19. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред: в 2 ч. М.: Наука, 1987. 360 с.
20. 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.
21. Рафикова Г.Р. Образование газогидрата в замкнутом объеме, заполненном водонасыщенной пористой средой // Вестник Кемеровского государственного университета. 2015. Вып. 2(62). Т. 2. С. 122–127.

Статья получена 20.04.2016 г.

Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Belova S.V. (2017) THE PROBLEM OF GAS HYDRATE FORMATION IN A CLOSED VOLUME SATURATED WITH GAS AND SNOW. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 46. pp. 86–101

DOI 10.17223/19988621/46/11

The problem of gas hydrate formation in a closed volume initially saturated with snow and gas is considered. The scheme accepted for the kinetics of hydrate formation supposes that the gas diffuses through the hydrate layer between the gas and ice (or water) phases to the ice (or water)–hydrate interface. This scheme also allows one to describe the process of hydrate formation by introducing only one parameter, namely, the reduced diffusion coefficient which can take different values depending on the quality and state of the ice, as well as "purity" of the hydrate-forming gas. In this connection, the obtained solutions demonstrate that the distributions of main parameters depend on the dimensionless time and do not depend on the reduced diffusion coefficient. It is shown that at the various stages of the ice state (at negative or positive temperatures and melting point of ice), the hydrate formation can occur depending on the initial snow saturation.

Keywords: hydrate formation, closed volume, hydrate saturation, snow saturation, icy particles, reduced coefficient of gas diffusion, «gas+snow» system.

SHAGAPOV Vladislav Shaykhulagzamovich (Academician of Academy of Sciences of RB, Doctor of Physics and Mathematics, Birskey branch "Bashkir State University", Birskey, Russian Federation; Researcher Institute of Mechanics and Engineering, Kazan, Russian Federation; Researcher Institute of Mechanics, Kazan, Russian Federation).
E-mail: Shagapov@rambler.ru

CHIGLINTSEVA Angelina Sergeevna (Candidate of Physics and Mathematics, Institute of Mechanics and Engineering, Kazan Science Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation; Bashkir State University, Birskey, Russian Federation)
E-mail: changelina@rambler.ru

BELOVA Svetlana Vladimirovna (Bashkir State University, Birskey, Russian Federation)
svetlanav.86@mail.ru

REFERENCES

1. Makogon Yu.F. (1974) *Gidraty prirodnkh gazov* [Hydrates of natural gases]. Moscow: Nedra.
2. Istomin V.A., Yakushev V.S. (1992) *Gazovye gidraty v prirodnkh usloviyakh* [Gas hydrates in the natural environment]. Moscow: Nedra.
3. Sloan E.D., Koh C.A. (2008) *Clathrate hydrates of natural gases*. 3rd ed. CRC Press, Taylor & Francis group.
4. Istomin V.A., Nesterov A.N., Chuvilin E.M., Kvon V.G., Reshetnikov A.M. (2008) Razlozhenie gidratov razlichnykh gazov pri temperaturakh nizhe 273 K [Decomposition of hydrates of different gases at temperatures below 273 K]. *Gazokhimiya*. 3. pp. 30–44.
5. Chuvilin E.M., Kozlova E.V. (2005) Issledovaniya formirovaniya merzlykh gidratosoderzhashchikh porod [Research of formation of frozen gas hydrate-saturated sediment]. *Kriosfera Zemli – Earth Cryosphere*. 1. pp. 73–80.
6. Liu W., Chen Y., Zhu Y., Song Y., Li Y., Li Q., Wang L. (2014) Effects of different mining methods on the strength behavior of gas hydrate-bearing sediments. *The 6th International Conference on Applied Energy. ICAE 2014 Energy Procedia*. 61. pp. 547–551. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1167.
7. Nesterov A.N. (2006) *Kinetika i mekhanizmy gidratoobrazovaniya gazov v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Kinetics and mechanisms of gas hydrate formation in the presence of surface-active substances]. Chem. Doct. Diss. Tyumen'.

8. Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I. (1980) *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Moscow: Khimiya.
9. Staykova D.K., Kuhs W.F., Salamatin A.N., Hansen T. (2003) Formation of porous gas hydrate from ice powders: diffraction experiments and maltistage model. *J. Phys. Chem. B.* 107(37). pp. 10299–10311. DOI: 10.1021/jp027787v.
10. Kuhs W.F., Salamatin A.N. (2015) Obrazovanie gazovykh gidratov v ledyanykh poroshkakh: kinetika, stadii rosta, efekty polidispersnosti [Formation of gas hydrates in the ice powders: kinetics, growth stages, and polydispersity effects]. *XI Vserossiyskiy s'ezd po fundamental'nykh problemam teoreticheskoy i prikladnoy mekhaniki: sbornik trudov. Kazan' – XI All-Russian Congress on Fundamental Problems of Theoretical and Applied Mechanics: Proceedings. Kazan.* pp. 2222 – 2224.
11. Kuhs W.F., Staykova D.K., Salamatin A.N. (2006) Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders. *J. Phys. Chem. B.* 110(26). pp. 13283–13295. DOI: 10.1021/jp061060f.
12. McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S.E., Wuest A. (2006) Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research.* 111(C9). pp. 382–397. DOI: 10.1029/2005JC003183.
13. Rehder G, Brewer P.W., Peltzer E.T., Friederich G. (2002) Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean. *Geophysical Research Letters.* 29(15). pp. 21-1 – 21-4. DOI: 10.1029/2001GL013966.
14. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Rusinov A.A. (2015) O mekhanizmax rosta gidratnoy obolochki na poverkhnosti vsplyvayushchikh gazovykh puzyr'kov [On mechanisms of the hydrate shell growth on the surface of supernatant gas bubbles]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics.* 3(35). pp. 73–86. DOI: 10.17223/19988621/35/10.
15. Wang X., Schultz A.J., Halpern Y. (2002) Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice. *J. Phys. Chem. A,* 106(32). pp. 7304–7309. DOI: 10.1021/jp025550t.
16. Vlasov V.A. (2012) Phenomenological diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder. *Theor. Found. Chem. Eng.* 46(6). pp. 576–582. DOI: 10.1134/S0040579512060243.
17. Liu W., Li Q., Song Y., Zhang L., Yang M., Wang L., Chen Y.. (2014) Diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder without melting. *Energy Procedia.* 61. pp. 513–522. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.1161
18. Khasanov M.K. (2015) Investigation of regimes of gas hydrate formation in a porous medium, partially saturated with ice. *Thermophysics and Aeromechanics.* 22(2). pp. 245–255. DOI: 10.1134/S0869864315020109.
19. Nigmatullin R.I. (1987) *Dinamika mnogofaznykh sred* [Dynamics of multiphase media]. Moscow: Nauka.
20. Shagapov V.Sh., Tazetdinov B.I., Nurislamov O.R. (2013) K teorii obrazovaniya i razlozheniya gazogidratnykh chastits v protsesse ikh vsplytiya v vode [A contribution to the theory of gas hydrate particle formation and decomposition in the process of their ascent in water]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics.* 6(26). pp. 106–113.
21. Rafikova G.R. (2015) Obrazovanie gazogidrata v zamknutom ob'eme, zapolnennom vodonasyshchennoy poristoy sredoy [Gas hydrate formation in a closed volume filled with porous water-saturated medium]. *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of Kemerovo State University.* V. 2. No. 2 (62). pp. 122–127.