УДК 548.562

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Е.П.ЗАПОРОЖЕЦ, *д-р техн. наук, профессор, zep1945@inbox.ru*
Н.А.ШОСТАК, *старший преподаватель, nikeith@mail.ru*
Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

В системах добычи, сбора, подготовки, транспорта и переработки углеводородов при определенных термобарических условиях происходит образование газовых гидратов, которые негативно влияют на работу технологического оборудования. Для предупреждения образования гидратов необходимо определять время и скорость их роста. С этой целью разрабатываются физические и математические модели, описывающие рост гидратов. Разработанные модели отличаются друг от друга: каждая модель создана для конкретных термобарических условий гидратообразования и индивидуальных газов (или смесей). В статье представлены основные теоретические модели, описывающие процесс роста гидратов в различных условиях.

Ключевые слова: газовые гидраты, гидратообразование, рост, скорость.

На основе проведенного аналитического обзора литературных источников авторами выделены и систематизированы пять основных разновидностей моделей роста гидратов.

Рост гидратов в воде из пузырька газа. На базе экспериментальных исследований получена зависимость [1] времени полного перехода в гидрат газа, содержащегося в пузырьке (время контакта в системе газ – вода):

$$\tau = \frac{6\Delta HPd}{zT_1K(T_1 - T_2)R}, \quad (1)$$

где ΔH – теплота гидратообразования, Дж/моль; P – равновесное давление образования гидрата, Па; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); z – фактор сжимаемости газа; d – диаметр пузырька, м; K – коэффициент теплопередачи, Дж/(м^2·с·К); T_1 – температура гидратообразования, К; T_2 – равновесная температура воды, окружающей пузырек, К.

Уравнение (1) основано на описании теплопередачи в процессе образования гидрата из пузырька газа. Поэтому время τ полного перехода в гидрат газа, содержащегося в пузырьке, прямо пропорционально его диаметру. Однако это противоречит процессу передачи тепла через сферическую поверхность, которая квадратично зависит от диаметра пузырька [7]. Это противоречие снимается в уравнении определения скорости процесса гидратообразования [1]:

$$W = \frac{\pi d^2 K(T_1 - T_2)}{\Delta H}, \quad (2)$$

в котором учитывается влияние поверхности газового пузырька πd^2.

Отозвана

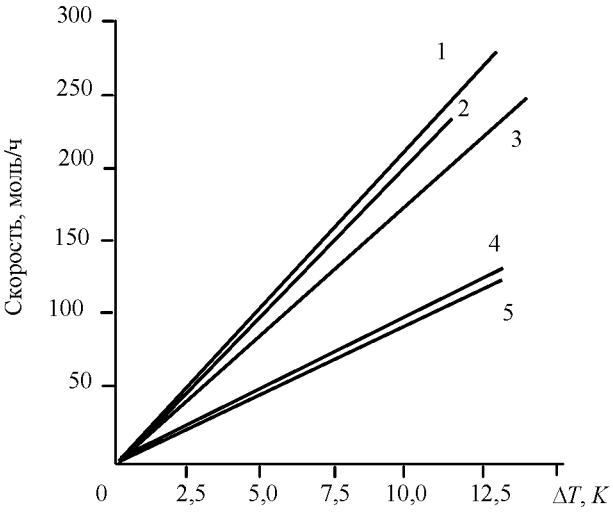


Рис.1. Зависимость скорости гидратообразования от разности температур для углеводородных газов
1 – CH_4; 2 – C_2H_4; 3 – C_2H_6; 4 – C_3H_8; 5 – i-C_4H_{10}

В уравнениях (1), (2) время и скорость роста гидратов зависят от термодвижущей силы или степени переохлаждения, под которыми понимают разность температур между температурой на линии равновесия гидратообразования T_1 и температурой среды, в которой происходит процесс T_2.

В связи с тем, что ΔH зависит от молекулярной массы газа, скорость гидратообразования W увеличивается с уменьшением ее величины (рис.1).

Приняв процесс образования гидрата путем притока воды сквозь пленку в пузырек, получили выражения [4] для времени образования гидрата из пузырька с учетом:

• диффузии:

$$\tau = \frac{Pr_0^2 n}{6D\Delta fzRT}\left(1 - \frac{3r_h^2}{r_0^2} + \frac{2r_h^3}{r_0^3}\right), \qquad (3)$$

где P – давление в пузырьке; r_0 – начальный радиус пузырька; D – коэффициент диффузии; z – фактор сжимаемости; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура системы, К; r_h – внутренний радиус гидратного пузырька на контакте с газом;

• теплопроводности:

$$\tau_t = \frac{Pr_0^2 \Delta H}{6k\Delta tzRT}\left(1 - \frac{3r_h^2}{r_0^2} + \frac{2r_h^3}{r_0^3}\right), \qquad (4)$$

где ΔH – теплота гидратообразования; k – коэффициент теплопроводности гидрата, зависящий от его состава, для гидрата метана $k \approx 0{,}2$ Дж/(м·с·К); Δt – средняя разность температуры, К.

Влияние диффузии и теплопроводности на время образования гидрата оценивается соотношением

$$\frac{\tau}{\tau_t} = \frac{nk\Delta t}{D\Delta f\Delta H}. \qquad (5)$$

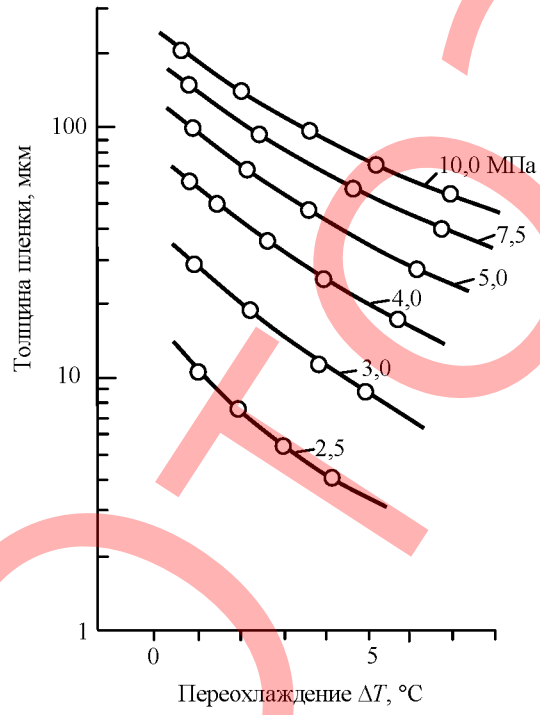


Рис.2. Зависимость толщины пленки гидрата от давления и переохлаждения (цифры на линиях – давление процесса)

Образование и рост гидратной пленки на поверхности воды. В статических условиях гидратообразования, без перемешивания взаимодействующих фаз, гидрат распространяется и занимает всю свободную поверхность контакта вода – газ, образуя на ней гидратную пленку [4]. В начальный момент своего образования толщина гидратной пленки для газов, плохо растворимых в воде, составляет 5-10 мкм [4, 14, 16]. После образования гидратной пленки и перекрытия всей свободной межфазной поверхности вода – газ твердой

Отозвана

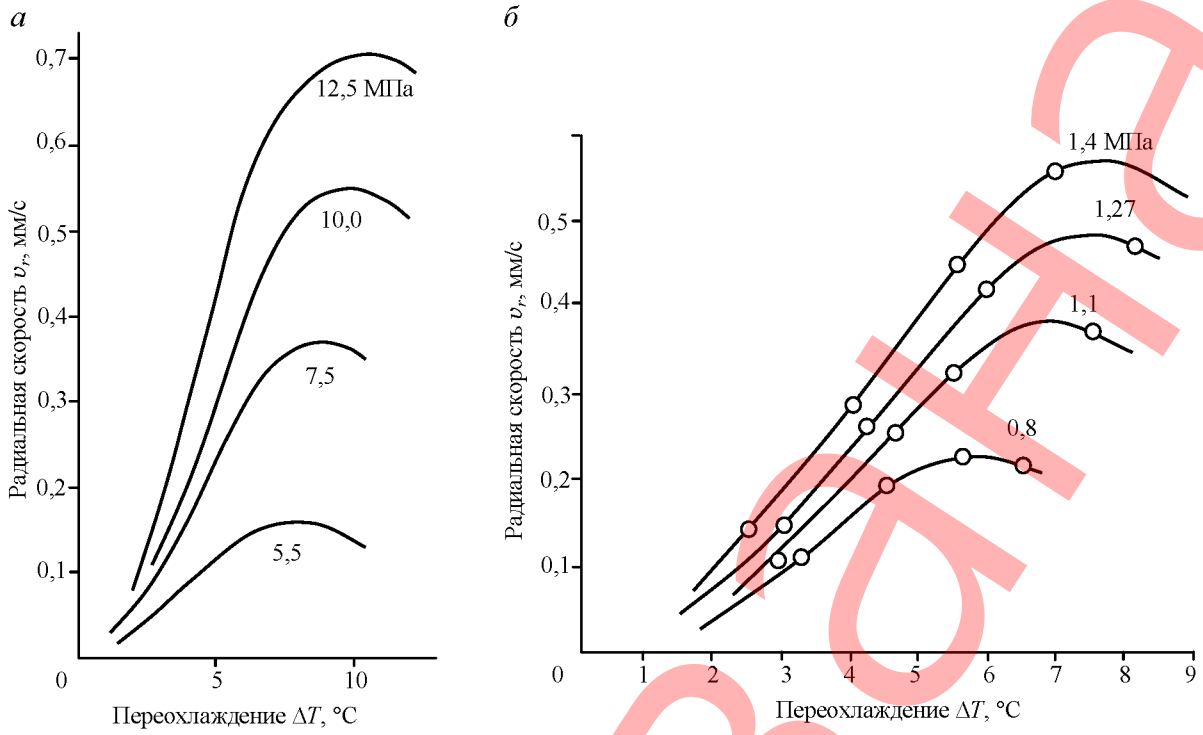


Рис.3. Зависимость радиальной скорости роста поверхностно-пленочного гидрата метана (*а*) и этана (*б*) от степени переохлаждения и давления (цифры на линиях – давление процесса)

фазой процесс гидратообразования резко замедляется. Это связано с тем, что скорость роста гидратов лимитируется диффузией молекул воды и газа через гидратную пленку. К моменту окончания гидратообразования толщина пленки увеличивается до 50-150 мкм. Для метана в зависимости от давления и степени переохлаждения она составляет 5-200 мкм (рис.2). Для газов, растворимых в воде (например, CO_2), предельная толщина гидратной корки, образующейся на межфазной поверхности гидратообразователь – вода, порядка 800 мкм [13].

Таким образом, процесс образования и роста гидратов на поверхности воды условно разделяют на две стадии. Первая начинается с образования зародышей кристаллизации, вокруг которых происходит интенсивный рост поверхностно-пленочного гидрата до полного перекрытия свободной поверхности воды. Вторая стадия характеризуется объемно-диффузионным образованием гидрата, когда газ диффундирует через сформировавшийся гидрат к поверхности воды.

Радиальная скорость (рис.3) роста гидратной пленки на поверхности воды на этих стадиях существенно различается. Так, на первой стадии для гидратов метана и этана она составляет 0,05-0,7 мм/с. На второй стадии после перекрытия всей свободной поверхности вода – газ гидратной пленкой – примерно 1-3 мм/ч, далее со временем экспоненциально уменьшается практически до нуля [4].

Радиальная скорость образования гидратной пленки на поверхности свободного контакта газ – вода (первая стадия) остается постоянной при неизменных термодинамических условиях процесса. В аналогичных условиях линейная скорость объемно-диффузионного роста гидрата (вторая стадия) в начальный период растет, имеет максимум и далее экспоненциально уменьшается. Массовая скорость образования объемно-диффузионных гидратов во времени замедляется. Это можно объяснить уменьшением притока воды через гидратную пленку.

Иногда объемно-диффузионный рост гидрата прекращается полностью и начинается его формирование на других центрах кристаллизации. Пленка гидрата со стороны воды внешне остается неизменной, а со стороны газовой фазы обрастает наростами различной формы: бисерными иголками, кустообразными разветвлениями, спиральными лучами, сплошными наростообразованиями и т.д.

Отозвано

Для обеих стадий аналитическая зависимость скорости радиального роста гидратной пленки имеет вид [4]

$$v_r = ae^{\frac{\Delta Tb}{10P}}, \quad (6)$$

где v_r – скорость радиального роста гидратной пленки на поверхности вода-газ, мм/с; ΔT – степень переохлаждения системы, °С; P – давление, МПа; a и b – эмпирические коэффициенты, зависящие от давления.

Значение коэффициентов a и b в формуле (6) в зависимости от давления следующее:

P, МПа	5	6	7	8	9	10	12,5
a	0,05	0,06	0,072	0,09	0,125	0,165	0,28
b	5	11	14,5	14,9	13,7	12	11,8

Массовая скорость накопления гидрата при объемно-диффузионном образовании на поверхности гидрата (вторая стадия) определяется как массовая скорость диффузии воды M_ω через поверхность F плоской гидратной пленки толщиной h [4]:

$$M_\omega = D_\omega \frac{F\Delta f \rho_\omega}{h}, \quad (7)$$

где D_ω – коэффициент диффузии воды через пленку гидрата, для гидрата метана $D_\omega = 5(10^{-10}$–$10^{-12})$ м^2/с, для природного газа с относительной плотностью 0,6 – $D_\omega = 10^{-10}$ м^2/с; Δf – разность фугитивностей паров воды над жидкостью и гидратом; ρ_ω – плотность воды в гидратном состоянии, ρ_ω = 757-792 кг/м^3; h – толщина гидратной пленки за время образования гидрата τ,

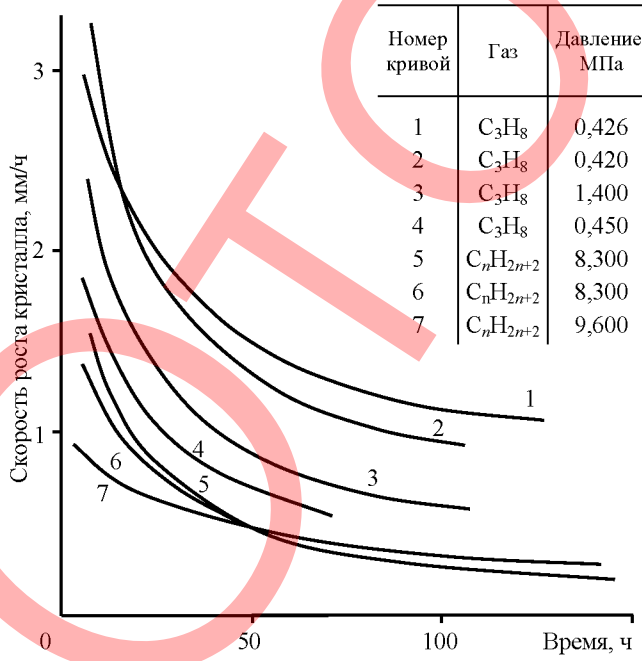
$$h = \sqrt{\frac{2D\Delta f\tau}{n}}, \quad (8)$$

$n = G_\omega/G_G$ – массовое соотношение воды и газа в образующемся гидрате.

На основе экспериментальных зависимостей (рис.4) толщину гидрата h в миллиметрах при объемно-диффузионном росте (вторая стадия) предложено [6] также определять по уравнению

$$\lg h_i = \lg l_i + m_i \lg \tau, \quad (9)$$

где τ – время роста, ч; l_i и m_i – экспериментальные параметры.



Номер кривой	Газ	Давление, МПа	Температура образования, °С	Разница равновесной и фактической температур, °С	Среда роста
1	C_3H_8	0,426	1,0	3,2	Жидкая вода
2	C_3H_8	0,420	1,0	3,2	Газ
3	C_3H_8	1,400	1,0	6,5	«
4	C_3H_8	0,450	0	4,6	Жидкая вода
5	C_nH_{2n+2}	8,300	1,0	14,0	«
6	C_nH_{2n+2}	8,300	1,0	14,0	«
7	C_nH_{2n+2}	9,600	1,0	14,7	Газ

Рис.4. Зависимость скорости роста объемно-диффузионных вискерных кристаллов гидрата пропана (кривые 1-3), этана (кривая 4) и природного газа (кривые 5-7) от времени

Отозвана

Значения l_i и m_i в формуле (9) следующие:

Номер кривой (рис.4)	1	2	3	4	5	6	7
l_i	4,5	10,2	9,4	6,3	13,0	2,5	10,0
m_i	0,76	0,48	0,38	0,74	0,18	0,63	0,80

Образование и скорость роста гидратов в условиях перемешивания контактирующих фаз. Процесс роста газовых гидратов интенсифицируется в условиях разрушения гидратной пленки с постоянным обновлением межфазной поверхности вода – газ. Это обычно достигается путем механического перемешивания контактирующих сред или в потоках с высокой турбулентностью. На рис.5 представлены зависимости скорости образования гидратов из этана в реакторе с мешалкой, имеющей постоянную скорость вращения.

Зависимости на рис.5 имеют аналитическое выражение [5]:

$$r = \alpha \Delta T^{\beta}, \qquad (10)$$

где r – скорость поглощения газа при гидратообразовании; α и β – константы, значения которых зависят от энергии на перемешивание компонентов системы; ΔT – степень переохлаждения системы, К.

На рис.6 представлена зависимость площади поверхности контакта газ – вода от частоты вращения магнитной мешалки для метана и этана в пробе воды внутри барокамеры [5].

Скорость гидратообразования (кубический сантиметр в минуту) для условий этого эксперимента выражается через площадь поверхности контакта вода – газ a_s:

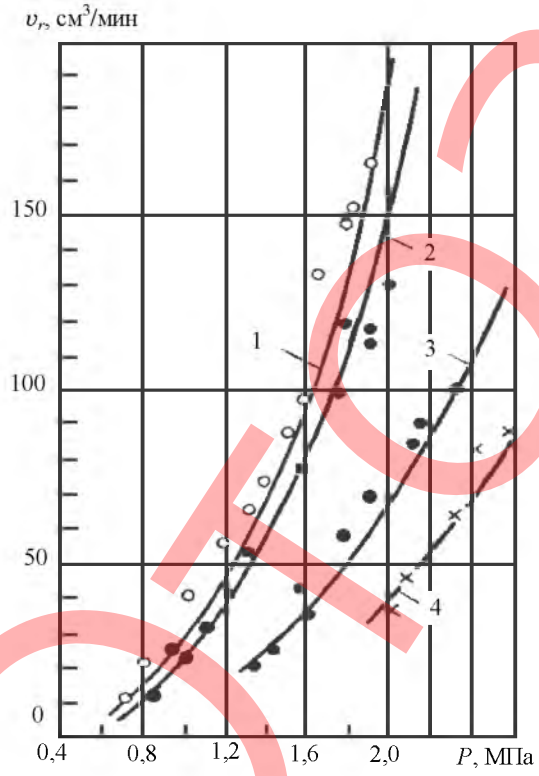


Рис.5. Зависимость экспериментальных при 500 об/мин (точки) и расчетных (кривые) скоростей гидратообразования C_2H_6 [17] от давления и температуры T, К

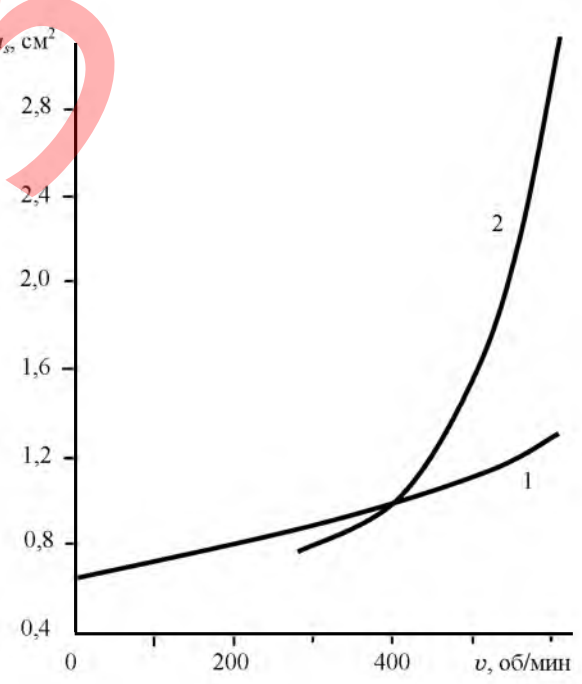


Рис.6. Зависимость площади поверхности контакта газ – вода от скорости перемешивания для метана (1) и этана (2)

Отозвана

$$r = Aa_s e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} e^{-\frac{\alpha}{\Delta T^{\beta}}} P^{\gamma}, \qquad (11)$$

где A – предэкспоненциальная константа, см^3/(см^2·мин·бар); a_s – площадь поверхности контакта вода – газ, см^2; ΔE_a – энергия активации гидратообразования, кДж/моль; α и β – эмпирические константы; R – газовая постоянная, кДж/(моль·К); P – давление в системе, бар; T – температура в системе, К; γ – общий порядок процесса по отношению к давлению в системе.

Значения параметров в уравнении (11) в диапазоне температур 274-284 К следующие:

Система	$CH_4 + H_2O$	$C_2H_6 + H_2O$
A	$4{,}554 \cdot 10^{-26}$	$2{,}4 \cdot 10^{-29}$
ΔE_a	–106,204	–103,015
γ	2,986	2,804
α	0,0778	0,0778
β	2,411	2,411

Модели образования и скорости роста гидратов, основанные на массопереносе (массообмене). Основываясь на законе Фика для единичной поверхности

$$r \approx \frac{D}{y}\left(C - C_{\text{п}}\right) \qquad (12)$$

и допущении о доминирующем влиянии массопереноса под действием движущей силы – разности фугитивностей газа в гидратообразующей системе и при равновесных условиях гидратообразования, для определения скорости роста гидратов предлагается система уравнений [9, 11]:

$$\frac{dn}{dt} = KA\left(f - f_0\right), \qquad (13)$$

$$r(t) = \int_0^{\infty} \frac{dn}{dt} \varphi(r,t) = 4\pi K \mu_2 \left(f - f_0\right), \qquad (14)$$

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} r^2 \varphi(r,t)\, dr, \qquad (15)$$

где D – коэффициент диффузии газообразного или жидкого гидратообразователя в воде; y – толщина диффузионного пограничного слоя на поверхности первичного ядра кристаллизации, м; C – концентрация молекул гидратообразователя в объеме воды; $C_{\text{п}}$ – концентрация молекул гидратообразователя в непосредственной близости от поверхности ядра кристаллизации; A – площадь поверхности частицы, м^2; f и f_0 – летучесть газа в гидратообразующей системе и при равновесных условиях соответственно, МПа; μ_2 – второй момент распределения размеров ядер кристаллизации, м^2/м^3; x – размер отдельного ядра, м; $\varphi(r, t)$ – распределение кристаллов по размеру, м$^{-4}$; K – комплексный кинетический параметр, характеризующий массообмен в приконтактном слое, моль/(м^2·МПа·с); n – число молей газа, поглощенного при гидратообразовании за время t.

Значения комплексного кинетического параметра K, полученные экспериментально, следующие:

Отозвана

Газ	Температура, К	$K \cdot 10^5$, моль/(м^2·МПа·с)
Метан	274	0,65
	276	0,55
	279	0,57
	282	0,58
Этан	274	0,12
	276	0,11
	279	0,13
	282	0,14

Сопоставление экспериментальных данных и расчетных по (13)-(15) зависимостей (рис.7) показало их хорошую сходимость.

Другая модель [15] скорости поглощения газа при гидратообразовании основана на следующих допущениях:

• в объеме жидкой фазы гидраты пребывают в равновесии с жидкостью;

• на межфазной поверхности газ и вода находятся в равновесии друг с другом;

• переход газа с межфазной поверхности газ – вода в объем жидкой фазы происходит в соответствии с теорией пограничной диффузии в пленках.

Модель представлена уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = k_L A_{g-l} c_{w_0} \left(x_{int} - x_b \right), \qquad (16)$$

где dn/dt – скорость поглощения газа при гидратообразовании; k_L – коэффициент, характеризующий массообмен на поверхности гидратной частицы (определяется из эксперимента); A_{g-l} – площадь межфазной поверхности газ – вода; c_{w0} – начальная концентрация

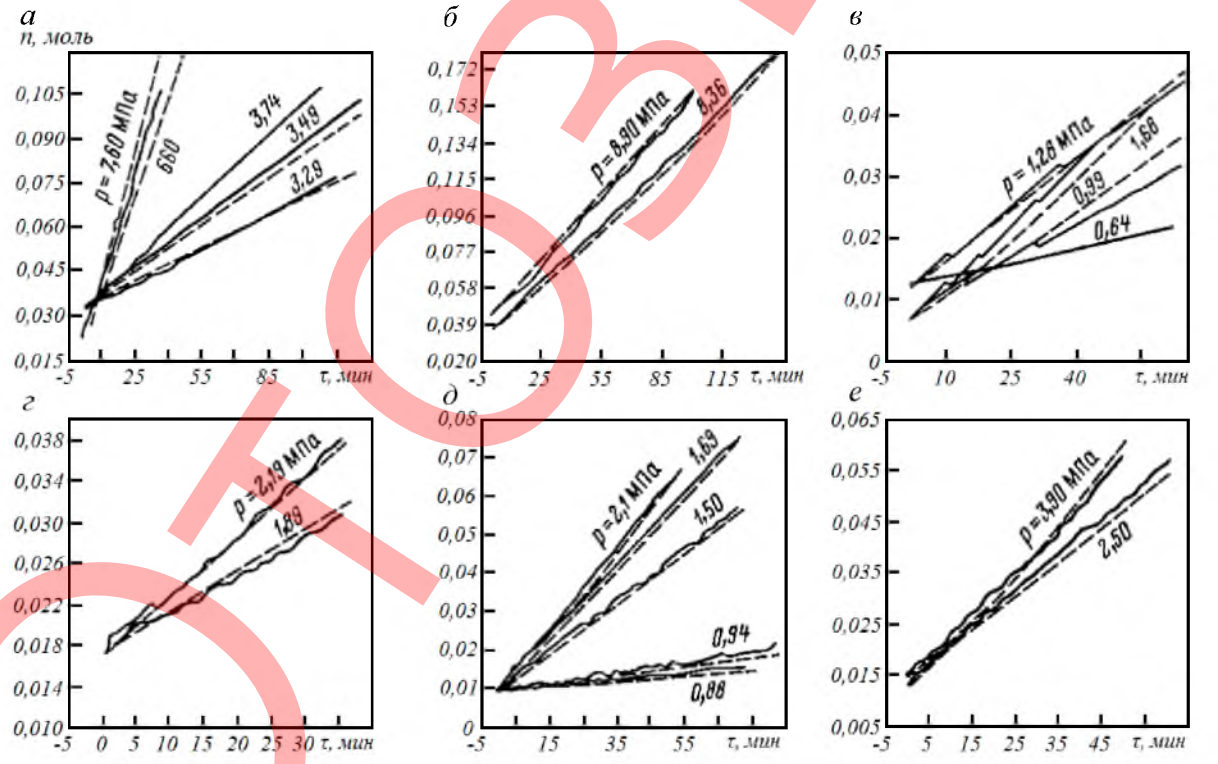


Рис.7. Динамика гидратообразования: *а* – CH_4 при T = 274 К; *б* – CH_4 при T = 282 К; *в* – C_2H_6 при T = 274 К; *г* – C_2H_6 при T = 282 К; *д* – 50,18 % CH_4 + 49,82 % C_2H_6 при T = 274 К; *е* – 50,18 % CH_4 + 49,82 % C_2H_6 при T = 280 К

Прямые линии – эксперимент; пунктир – расчет; *n* – количество молей газа, связанного в гидрат

Отозвана

молекул воды; x_{int}, x_b – мольные доли газа на межфазной поверхности вода – газ и в объеме воды соответственно.

Предполагается, что при образовании гидратов происходит процесс адсорбции газа на твердой поверхности. В работе [10] описана математическая модель процесса адсорбции газа образующимся гидратом. Для массы $\Delta m_г$ газа (смеси 60 % пропана и 40 % бутана), перешедшего в гидрат за время $\Delta\tau$, математическая модель содержит систему уравнений:

$$\Delta m_г = -D\frac{\Delta\rho}{\lambda}S\Delta\tau; \tag{17}$$

$$D = \lambda\omega = 2ae^{\frac{\Delta H_{уд}m}{zRT}}\beta_р\frac{V}{S}; \tag{18}$$

$$\lambda = 2ae^{\frac{\varepsilon_s}{2kT}} = 2ae^{\frac{\Delta Hm}{zRT\gamma}}, \tag{19}$$

где S – площадь адсорбционного слоя, м^2; $\Delta\rho$ – разность плотностей газа над адсорбционным слоем и в нем; λ – длина диффузионного пробега молекул, м; ω – характерная скорость диффузии, м/с; a – параметр кристаллической решетки гидрата, м; $\Delta H_{уд}$ – удельная теплота сублимации газа, Дж/кг (для пропана и бутана составляет соответственно 426,5 и 386 кДж/кг [2]); ΔH – теплота гидратообразования, Дж/кг; m – молярная масса, кг/моль; z – фактор сжимаемости газа; R = 8,31441 Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная; T – температура системы, К; ε_s – энергия адсорбции, которую приближенно можно приравнять экспериментально определенной теплоте сублимации газа в расчете на одну частицу и с учетом числа связей; k – постоянная Больцмана; $\beta_р$ – кристаллографический кинетический коэффициент [8]; V – объем газа в реакторе, м^3; γ – число граней гидрата.

Выполненные экспериментальные исследования в статических условиях для гидратов структуры КС-II позволили получить для уравнений (17-19) величины β_p, ω и D (см.таблицу).

Результаты расчета кинетических параметров гидратообразования пропан-бутановой смеси

Кинетические параметры	Условия эксперимента		
	Вода, ранее не подвергнутая гидратообразованию		Вода, ранее подвергнутая гидратообразованию
	t = 2,0 °С	t = 3,1 °С	t = 4,1 °С
β_I^*, 1/ч	0,65±0,05	0,70±0,03	0,62±0,06
β_{II}^*, 1/ч	3,11±0,06	3,10±0,09	6,52±0,07
ω_I^*, 10^{-6} м/с	18,8	19,6	17,6
ω_{II}^*, 10^{-6} м/с	85,2	85,2	184,8
λ, 10^{-9} м	5,2**		
D_I^*, 10^{-14} м^2/с	9,8	10,2	9,2
D_{II}^*, 10^{-14} м^2/с	44,3	44,3	96,3

* Области с низким (0,3 МПа) и высоким (0,4 МПа) давлением соответственно.
** Расчет для идеальной кристаллической структуры гидрата и только для адсорбционного слоя

Гидратообразование изо льда. Гидраты образуются не только в газожидкостной среде, но и в системе газ – лед [3]. Ориентировочно определить время (в секундах) образования гидрата в такой системе можно по выражению

$$\tau = \frac{r_0^2}{6D}\frac{x_ф}{1-x_ф}, \tag{20}$$

Отобрано

где r_0 – эквивалентный радиус частицы льда, м; D – коэффициент диффузии газа в гидрате (10^{-14} м^2/с); $x_ф$ – концентрация газа в частице льда, доли единицы,

$$x_ф = \frac{M_г}{M_г + nM_в}, \quad (21)$$

$M_г$ и $M_в$ – молярные массы гидратообразователя и воды соответственно; n – гидратное число.

Аналитические выражения по определению времени и скорости роста гидратов выведены на основе двух основных представлений о процессе роста гидратов:

• с преобладанием теплопередачи (теплопроводности);

• с доминированием массопередачи (диффузии) газа в гидрат или лед, либо жидкости в гидрат.

Они содержат параметры, которые определены экспериментально или путем подбора для конкретных термобарических условий гидратообразования и индивидуальных газов (или их смесей). Параметры, найденные для конкретных систем, не распространяются на другие, поэтому имеющиеся аналитические выражения применимы только в исследованных диапазонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бык С.Ш.* Газовые гидраты / С.Ш.Бык, Ю.Ф.Макогон, В.И.Фомина. М.: Химия, 1980. 296 с.
2. *Волков А.И.* Большой химический справочник / А.И.Волков, И.М.Жарский. Минск: Совр. школа, 2005. 607 с.
3. *Гройсман А.Г.* Теплофизические свойства газовых гидратов. Новосибирск: Наука, 1985. 95 с.
4. *Макогон Ю.Ф.* Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985. 232 с.
5. *Истомин В.А.* Газовые гидраты в природных условиях / В.А.Истомин, В.С.Якушев. М.: Недра, 1992. 236 с.
6. *Нестеров А.Н.* Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: Автореф. дис. … д-ра хим. наук. Тюмень, 2006. 41 с.
7. Регулярные процессы и оборудование в технологиях сбора, подготовки и переработки нефтяных и природных газов: Учебн. пособие / Е.П.Запорожец, Д.Г.Антониади, Г.К.Зиберт, И.М.Валиуллин. Краснодар: Издательский Дом – Юг, 2012. 620 с.
8. *Чернов А.А.* Современная кристаллография. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. Т.3. 411 с.
9. *Черский Н.В.* Размер равновесных критических зародышей газовых гидратов / Н.В.Черский, Н.Е.Михайлов // ДАН СССР, 1990. Т.312. № 4. С.968-971.
10. *Шабаров А.Б.* Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси / А.Б.Шабаров, А.В.Ширшова, М.Ю.Данько // Вестник ТюмГУ. 2009. № 6. С.73-82.
11. *Englezos P.* Kinetics of formation of methane end ethane gas hydrates / P.Englezos, N.Kalogerakis, P.D.Dholabhai, P.R.Bishnoi // Chem. Eng. Sci. 1987. V.42. P.2647-2658.
12. *Freer E.M.* Methane hydrate film growth kinetics / E.M.Freer, M.S.Selim, E.D.Sloan // Fluid Phase Equilibr, 2001. V.185. P.65-75.
13. *Hirai S.* NRI measurement of hydrate growth and an application to advanced CO2 sequestration technology / S.Hirai, Y.Tabe, K.Kuwano, K.Ogawa, K.Okazaki // Ann. NY Academy Sci. 2000. V.912. P.246-253.
14. *Ohmura R.* Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry / R.Ohmura, S.Kashiwazaki, Y.H.Mori // J.Crystal Growth. 2000. V.218. P.372-380.
15. *Skovborg P.* A mass transport limited model for growth of methane and ethane gas hydrates / P.Skovborg, P.Rasmussen // Chem. Eng. Sci. 1994. V.49. P.1131-1143.
16. *Sugaya M.* Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state / P.Skovborg, Mori Y.H. // Chem. Eng. Sci. 1996. V.51. P.3505-3517.
17. *Vysniaukas A., Bishnoi P.R.* A kinetic study of methane hydrate formation // Chem. Eng. Sci. 1983. V.38. P.1061-1072.

REFERENCES

1. *Byk S.Sh., Makogon Ju.F., Fomina V.I.* Gazovye gidraty (*Gas hydrates*). Moscow: Himija, 1980, p.296.
2. *Volkov A.I., Zharskij I.M.* Bol'shoj himicheskij spravochnik (*Large Chemical Handbook*). Minsk: Sovr. shkola, 2005, p.607.
3. *Grojsman A.G.* Teplofizicheskie svojstva gazovyh gidratov (*Thermophysical properties of gas hydrates*). Novosibirsk: Nauka, 1985, p.95.
4. *Makogon Ju.F.* Gazovye gidraty, preduprezhdenie ih obrazovanija i ispol'zovanie (*Gas hydrates preventing their formation and use*). Moscow: Nedra, 1985. p.232.

Отобрано

5. *Istomin V.A., Jakushev B.C.* Gazovye gidraty v prirodnyh uslovijah (*Gas hydrates in the natural environment*). Moscow: Nedra, 1992, p.236.
6. *Nesterov A.N.* Kinetika i mehanizm gidratoobrazovanija gazov v prisutstvii poverhnostno-aktivnyh veshhestv (*Kinetics and mechanism of gas hydrate formation in the presence of surfactants*). The author… Dr.chem. Tyumen, 2006, p.41.
7. *Zaporozhec E.P., Antoniadi D.G., Zibert G.K., Valiullin I.M.* Reguljarnye processy i oborudovanie v tehnologijah sbora, podgotovki i pererabotki neftjanyh i prirodnyh gazov (*Regular processes and equipment in the technologies of collection, preparation and processing of oil and natural gas: a training manual*). Krasnodar: Izdatel'skij Dom – Jug, 2012, p.620.
8. *Chernov A.A.* Sovremennaja kristallografija (*The formation of crystals*). Obrazovanie kristallov. Moscow: Nauka, 1980. Vol.3, p.411.
9. *Cherskij H.B., Mihajlov H.E.* Razmer ravnovesnyh kriticheskih zarodyshej gazovyh gidratov (*The equilibrium size of the critical nuclei of gas hydrates*). DAN SSSR. 1990. Vol.312. N 4, p.968-971.
10. *Shabarov A.B., Shirshova A.V., Dan'ko M.Ju.* Jeksperimental'noe issledovanie gazogidratoobrazovanija propan-butanovoj smesi (*Experimental study of gazogidrotekhnika propane-butane mixture*). Vestnik TjumGU. 2009. N 6, p.73-82.
11. *Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R.* Kinetics of formation of methane end ethane gas hydrates. Chem. Eng. Sci. 1987. Vol.42, p.2647-2658.
12. *Freer E.M., Selim M.S., Sloan E.D.* Methane hydrate film growth kinetics. Fluid Phase Equilibr, 2001. Vol.185, p.65-75.
13. *Hirai S., Tabe Y., Kuwano K., Ogawa K., Okazaki K.* NRI measurement of hydrate growth and an application to advanced CO2 sequestration technology. Ann. NY Academy Sci. 2000. Vol.912, p.246-253.
14. *Ohmura R., Kashiwazaki S., Mori Y.H.* Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry. J.Crystal Growth. 2000. Vol.218, p.372-380.
15. *Skovborg P., Rasmussen P.* A mass transport limited model for growth of methane and ethane gas hydrates. Chem. Eng. Sci. 1994. Vol.49, p.1131-1143.
16. *Sugaya M., Mori Y.H.* Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state. Chem. Eng. Sci. 1996. V.51, p.3505-3517.
17. *Vysniaukas A., Bishnoi P.R.* A kinetic study of methane hydrate formation. Chem. Eng. Sci. 1983. Vol.38, p.1061-1072.

THEORETICAL ASPECTS OF THE KINETICS OF GAS HYDRATES

E.P.ZAPOROZHETS, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, zep1945@inbox.ru*
N.A.SHOSTAK, *Senior Lecturer, nikeith@mail.ru*
Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

In the systems of collection, preparation, transportation and processing of hydrocarbons in conditions of a certain temperature and pressure, gas hydrates, which adversely affect the operation of the processing equipment, are formed. To prevent hydrate formation, it is necessary to determine the time and rate of growth. For this purpose, physical and mathematical models describing the growth of crystalline hydrates are being designed and developed. The developed models differ from one other. The reason for the difference is that each model is designed for specific temperature and pressure conditions and individual gas hydrates (or mixtures). The main theoretical models describing the process of growth of hydrates under different conditions are presented.

Key words: gas hydrate, hydrate formation, growth, speed.

ОТОЗВАНО