

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

Е.П. ЗАПОРОЖЕЦ, Н.А. ШОСТАК

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;
электронная почта: nikeith@mail.ru*

Для предупреждения образования гидратов необходимо определять время и скорость их роста. С этой целью разрабатывались и разрабатываются физические и математические модели, описывающие рост гидратов. Разработанные модели отличаются друг от друга. Причина отличия заключается в том, что 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: гидратообразование, рост, скорость.

Рост гидратов в воде из пузырька газа

На базе экспериментальных исследований получена зависимость [1] времени τ полного перехода в гидрат газа, содержащегося в пузырьке:

$$\tau = \frac{6 \cdot \Delta H \cdot P \cdot d}{z \cdot T_1 \cdot K \cdot (T_1 - T_2) \cdot R}, \quad (1)$$

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/(м²·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 [4]. Это противоречие снимается в уравнении определения скорости процесса гидратообразования W [1]:

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

в котором учитывается влияние поверхности газового пузырька $\pi \cdot d^2$.

В уравнениях (1), (2) время и скорость роста гидратов зависят от термодвижущей силы (степени переохлаждения), под которой 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).

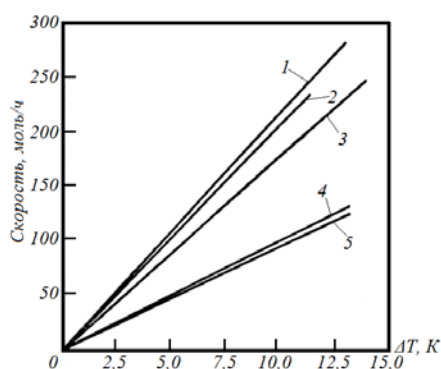


Рис. 1. Зависимость скорости гидратообразования от разности температур для углеводородных газов: 1 – CH_4 ; 2 – C_2H_4 ; 3 – C_2H_6 ; 4 – C_3H_8 ; 5 – $i-C_4H_{10}$.

Приняв процесс образования гидрата путем притока воды сквозь пленку в пузырьки, получены выражения [5] для времени образования гидрата из пузырька с учетом:

- диффузии:

$$\tau = \frac{P \cdot r_0^2 \cdot n}{6 \cdot D \cdot \Delta f \cdot z \cdot R \cdot T} \left(1 - \frac{3 \cdot r_h^2}{r_0^2} + \frac{2 \cdot r_h^3}{r_0^3} \right), \quad (3)$$

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:

$$\tau_t = \frac{P \cdot r_0^2 \cdot \Delta H}{6 \cdot k \cdot \Delta t \cdot z \cdot R \cdot T} \left(1 - \frac{3 \cdot r_h^2}{r_0^2} + \frac{2 \cdot r_h^3}{r_0^3} \right), \quad (4)$$

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 по соотношению:

$$\frac{\tau}{\tau_t} = \frac{n \cdot k \cdot \Delta t}{D \cdot \Delta f \cdot \Delta H} \quad (5)$$

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 [5]. В начальный момент своего образования толщина гидратной пленки для газов, плохо растворимых в воде, составляет 5 – 10 мкм [5, 14, 16]. После образования гидратной пленки и перекрытия всей свободной межфазной поверхности вода-газ твердой 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 находится в пределах 5-200 мкм (рис. 2). Для газов, растворимых в воде (например, CO_2), предельная толщина гидратной корки, образующейся на межфазной поверхности гидратообразователь - вода, имеет значение порядка 800 мкм [13].

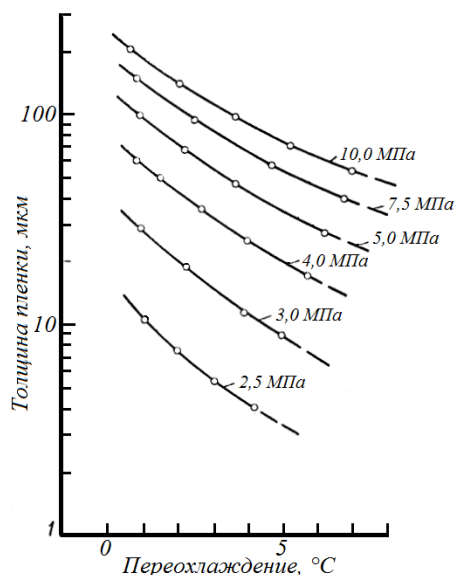


Рис. 2. Зависимость толщины пленки гидрата от давления и переохлаждения (цифры на линиях – давление процесса)

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 имеет значение порядка 0,05-0,7 мм/с. На второй стадии после перекрытия всей свободной поверхности вода-газ гидратной пленкой – примерно 1-3 мм/час, далее со временем экспоненциально уменьшается практически до нуля [5].

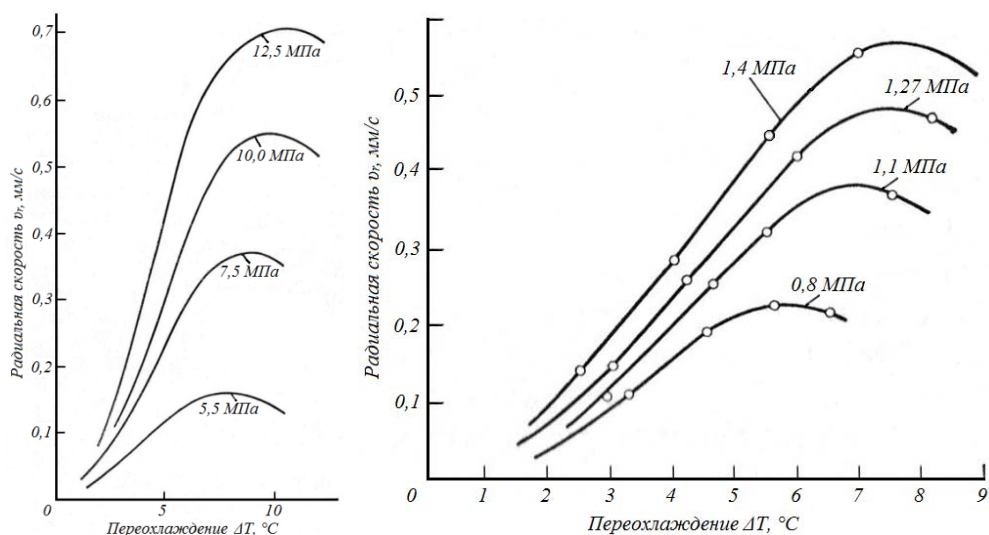


Рис. 3. Зависимость радиальной скорости роста поверхностно-пленочного гидрата метана (а) и этана (б) от степени переохлаждения и давления (цифры на линиях – давление процесса)

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 обростает наростами различной формы: бисерными иголками, кустообразными разветвлениями, спиральными лучами, сплошными наростообразованиями и т.д.

Для обеих стадий имеется аналитическая зависимость скорости радиального роста гидратной пленки [5]:

$$v_r = a \cdot e^{\frac{\Delta T \cdot b}{10 \cdot P}} \quad (6)$$

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 представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Значение коэффициентов a и b в формуле (6)

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 [5]:

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

где D_ω – коэффициент диффузии воды через пленку гидрата (для гидрата метана $5 \cdot (10^{-10} - 10^{-12}) \text{ м}^2/\text{с}$, для природного газа с относительной плотностью 0,6 – $D_\omega = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$); Δf – разность фугитивностей паров воды над жидкостью и гидратом; ρ_ω – плотность воды в гидратном состоянии (от 757 до 792 кг/м³); h – толщина гидратной пленки за время образования гидрата τ . В формуле (7) h определяется из выражения:

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

где $n = \frac{G_\omega}{G_G}$ – массовое соотношение воды и газа в образующемся гидрате.

На основе экспериментальных зависимостей (рис. 4) толщину гидрата h [мм] при объемно-диффузионном росте (вторая стадия) предложено [7] также определять по уравнению:

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

где τ – время роста, ч.

Таблица 2 – Величины l_i и m_i в формуле (9)

Номер кривой на 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

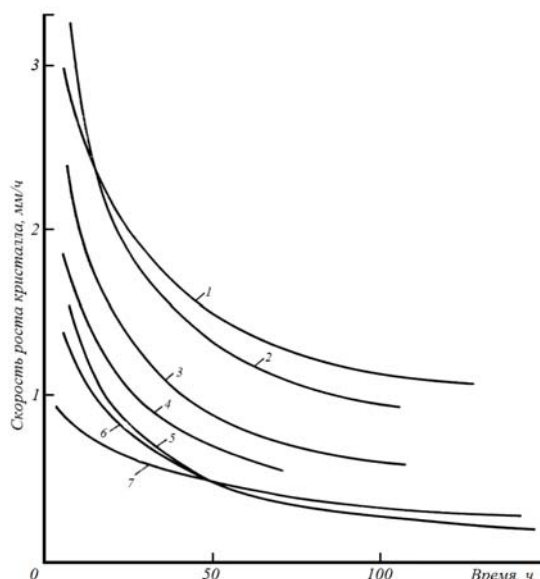


Рис. 4. Зависимости скорости роста объемно-диффузионных вискерных кристаллов гидрата пропана (кривые 1-3), этана (кривая 4) и природного газа (кривые 5-7) от времени

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

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 турбулентностью.

На рис. 5 представлены зависимости скорости образования гидратов из этана в реакторе с мешалкой, имеющей постоянную скорость вращения.

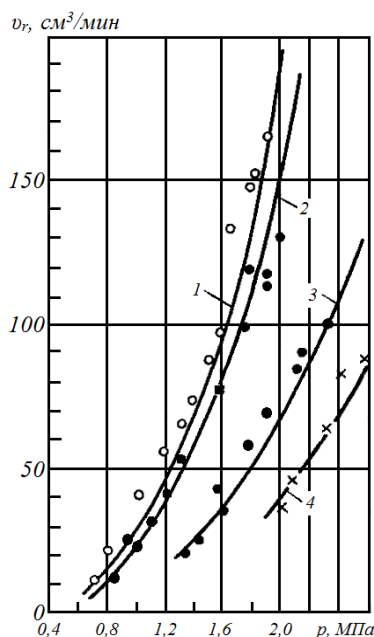


Рис. 5. Зависимости экспериментальных при 500 об/мин (точки) и расчетных (кривые) скоростей гидратообразования C_2H_6 [17] от давления и температуры

T, K : 1 – 274,9; 2 – 275,9; 3 – 279,9; 4 – 282,3

Зависимости на рис. 5 имеют аналитическое выражение [6]:

$$r = \alpha \cdot \Delta T^\beta \quad (10)$$

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

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

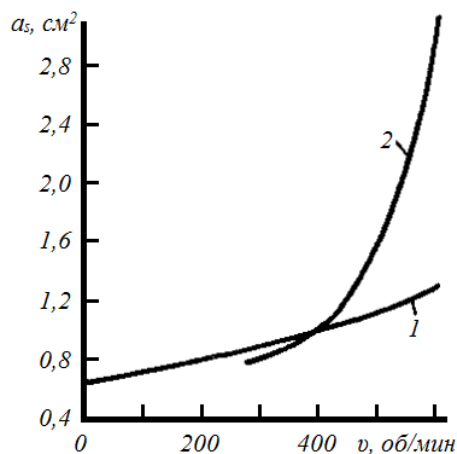


Рис.6. Зависимости площади поверхности контакта газ – вода от скорости перемешивания для метана (1) и этана (2)

Скорость гидратообразования [$\text{cm}^3/\text{мин}$] для условий этого эксперимента выражается через площадь поверхности контакта вода-газ a_s :

$$r = A \cdot a_s \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{\alpha}{\Delta T^\beta}} \cdot P^\gamma, \quad (11)$$

где A – предэкспоненциальная константа, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{мин} \cdot \text{бар})$; a_s – площадь поверхности контакта вода-газ, cm^2 ; ΔE_a – энергия активации гидратообразования, $\text{kJ}/\text{моль}$; α и β – эмпирические константы; R – газовая постоянная, $\text{kJ}/(\text{моль} \cdot \text{K})$; P – давление в системе, бар ; T – температура в системе, K ; γ – общий порядок процесса по отношению к давлению в системе.

Таблица 3 – Значения параметров в уравнении (10)

Система	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
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

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

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]:

$$\frac{dn}{dt} = K \cdot A(f - f_0), \tag{13}$$

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

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

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_n – концентрация молекул гидратообразователя в непосредственной близости от поверхности ядра кристаллизации; A – площадь поверхности частицы, м²; f и f_0 – летучести газа в гидратообразующей системе и при равновесных условиях соответственно, МПа; μ_2 – второй момент распределения размеров ядер кристаллизации (м²/м³), определяемый из выражения; x – размер отдельного ядра, м; $\varphi(x, t)$ – распределение кристаллов по размеру, м⁻⁴; K – комплексный кинетический параметр, характеризующий массообмен в приконтактном слое, моль/(м²·МПа·с); n – число молей газа, поглощенного при гидратообразовании за время t .

Значения параметра K , полученные экспериментально, приведены на рис. 7 и в табл. 4.

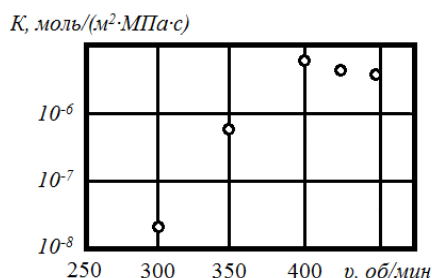


Рис. 7. Зависимость кинетического параметра K от интенсивности перемешивания воды

Таблица 4 – Значения комплексного кинетического параметра К

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

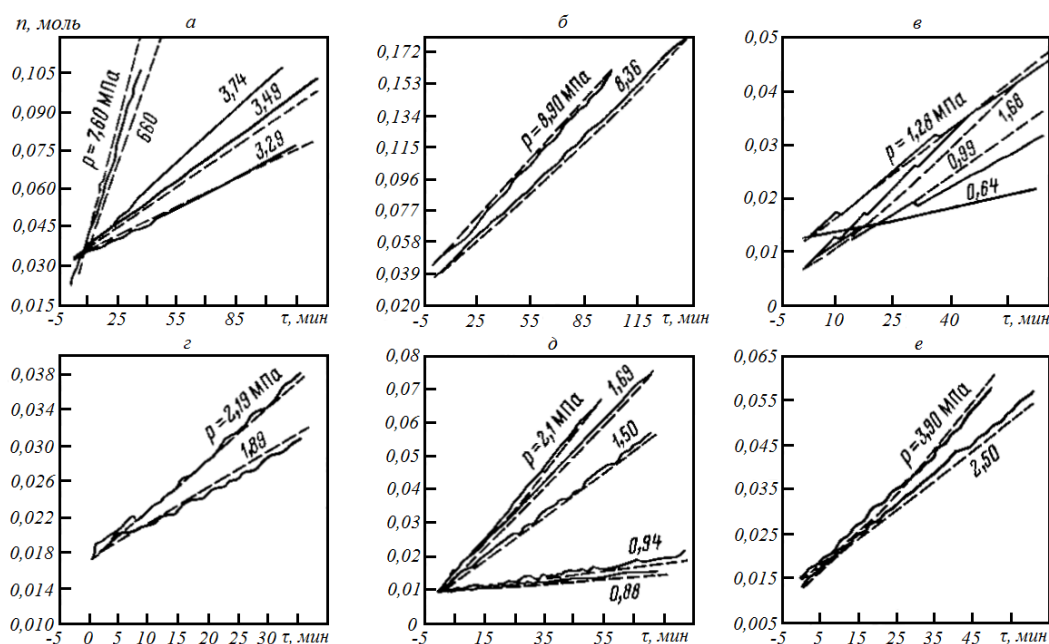


Рис. 8. Динамика гидратообразования:

a – 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

1 – эксперимент; *2* – расчет; *n* – количество молей газа, связанного в гидрат

Другая модель [15] скорости поглощения газа при гидратообразовании основана на допущениях о том, что:

- 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:

$$\frac{dn}{dt} = k_L \cdot A_{g-l} \cdot c_{w0} (x_{int} - x_b), \quad (16)$$

где $\frac{dn}{dt}$ – 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 молекул воды; x_{int} , x_b – мольные доли, соответственно, газа на межфазной поверхности вода-газ и в объеме воды.

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 Δm_Γ газа (смеси 60% пропана и 40% бутана), перешедшего в гидрат за время Δt математическая модель содержит систему уравнений:

$$\Delta m_\Gamma = -D \cdot \frac{\Delta \rho}{\lambda} \cdot S \cdot \Delta \tau, \quad (17)$$

$$D = \lambda \cdot \omega = 2 \cdot a \cdot e^{\frac{\Delta H_{уд} \cdot m}{z \cdot R \cdot T}} \cdot \beta_p \cdot \frac{V}{S}, \quad (18)$$

$$\lambda = 2 \cdot a \cdot e^{\frac{\varepsilon_s}{2 \cdot k \cdot T}} = 2 \cdot a \cdot e^{\frac{\Delta H \cdot m}{z \cdot R \cdot T \cdot \gamma}}, \quad (19)$$

где S – площадь адсорбционного слоя, [м²]; $\Delta \rho$ – 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 кДж/кг 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; β_p – кристаллографический кинетический коэффициент [8]; V – объем газа в реакторе, [м³]; 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 , которые представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Результаты расчета кинетических параметров гидратообразования пропан-бутановой смеси

Кинетические параметры	Условия эксперимента		
	t=2,0 °С вода, ранее не подвергнутая гидратообразованию	t=3,1 °С вода, ранее не подвергнутая гидратообразованию	t=4,1 °С вода, ранее подвергнутая гидратообразованию
β_I , 1/час	0,65±0,05	0,70±0,03	0,62±0,06
β_{II} , 1/час	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 (расчет для идеальной кристаллической структуры гидрата и только для адсорбционного слоя)		
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

Примечание. Индексы I и II в таблице относятся к областям с низкими (0,3 МПа) и высокими (0,4 МПа) давлениями, соответственно.

Гидратообразование из льда

Гидраты образуются не только в газо-жидкостной среде, но и в системе газ-лед [3]. Для ориентировочного определения времени τ [с] образования гидрата в такой системе имеется выражение:

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

где r_0 – эквивалентный радиус частицы льда, м; D – коэффициент диффузии газа в гидрате (10⁻¹⁴ м²/с); x_ϕ – концентрация газа в частице льда, доли единицы:

$$x_\phi = \frac{M_\Gamma}{M_\Gamma + n \cdot M_B}, \tag{21}$$

где M_Γ и M_B – молярные массы гидратообразователя и воды соответственно; n – гидратное число.

Представленные 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., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И.** Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. **Волков А.И., Жарский И.М.** Большой химический справочник: Совр. школа, 2005. 607 с.
3. **Гройсман А.Г.** Теплофизические свойства газовых гидратов. – Новосибирск: Наука, 1985. – 95 с.
4. **Запорожец Е.П., Антониади Д.Г., Зиберт Г.К., Валиуллин И.М. и др.** Регулярные процессы и оборудование в технологиях сбора, подготовки и переработки нефтяных и природных газов: учебное пособие /– Краснодар: ООО «Издательский Дом – Юг», 2012. – 620 с.
5. **Макогон Ю.Ф.** Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование. М.: Недра, 1985, 232 с.
6. **Истомин В.А., Якушев В.С.** Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.
7. **Нестеров А.Н.** Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: диссертация на соискание ученой степени д-ра хим. наук: 02.00.04 Тюмень, 2006. 280 с.

8. **Чернов А.А. и др.** Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 411 с.
9. **Черский Н.В., Михайлов Н.Е.** Размер равновесных критических зародышей газовых гидратов // ДАН СССР, 1990. Т. 312, №4. С. 968-971;
10. **Шабаров А.Б., Ширшова А.В., Данько М.Ю.** Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси. // Вестник ТюмГУ. 2009. №6. С 73-82.
11. **Englezos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R.** Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. // Chem. Eng. Sci. 1987. V.42, p. 2647-2658.
12. **Freer E.M., Selim M.S., Sloan E.D.** Methane hydrate film growth kinetics // Fluid Phase Equilib, 2001. V. 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. V. 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. V. 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. V. 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. V. 38, p. 1061-1072.

REFERENCES

1. **Byk S.Sh., Makogon Yu.F., Fomina V.I.** Gazovye gidraty. М.: Khimiya, 1980. – 296 s.
2. **Volkov A.I., Zharskiy I.M.** Bolshoy khimicheskiy spravochnik: Sovr.

shko-la, 2005. 607 s.

3. **Groysman A.G.** Teplofizicheskie svoystva gazovykh gidratov. – Novosibirsk: Nauka, 1985. – 95 s.

4. **Zaporozhets E.P., Antoniadi D.G., Zibert G.K., Valiullin I.M. i dr.** Re-gulyarnye protsessy i oborudovanie v tekhnologiyakh sbora, podgotovki i pererabotki neftyanykh i prirodnykh gazov: uchebnoe posobie /– Krasnodar: OOO «Izdatelskiy Dom – Yug», 2012. – 620 s.

5. **Makogon Yu.F.** Gazovye gidraty, preduprezhdenie ikh obrazovaniya i is-polzovanie. M.: Nedra, 1985, 232 s.

6. **Istomin V.A., Yakushev B.C.** Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh. M.: Nedra, 1992. 236 s.

7. **Nesterov A.N.** Kinetika i mekhanizm gidratoobrazovaniya gazov v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv: dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni d-ra khim. nauk: 02.00.04 Tyumen, 2006. 280 s.

8. **Chernov A.A. i dr.** Sovremennaya kristallografiya. T. 3. Obrazovanie kri-stallov. M.: Nauka, 1980. 411 s.

9. **Cherskiy H.B., Mikhaylov H.E.** Razmer ravnovesnykh kriticheskikh zarody-shey gazovykh gidratov // DAN SSSR, 1990. T. 312, №4. S. 968-971;

10. **Shabarov A.B., Shirshova A.V., Danko M.Yu.** Eksperimentalnoe issle-dovanie gazogidratoobrazovaniya propan-butanovoy smesi. // Vestnik TyumGU. 2009. №6. S 73-82.

11. **Englezos R., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R.** Kinetics of for-mation of methane end ethane gas hydrates. // Chem. Eng. Sci. 1987. V.42, p. 2647-2658.

12. **Freer E.M., Selim M.S., Sloan E.D.** Methane hydrate film growth kinetics // Flu-id Phase Equilibr, 2001. V. 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 Acad-emy Sci, 2000. V. 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. V. 218, p. 372-380.

15. **Skovborg P., Rasmussen P.A.** mass transport limited model for growth of me-thane and ethane gas hydrates // Chem. Eng. Sci, 1994. V. 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. V. 38, p. 1061-1072.

TEORETICAL MODELS OF THE FORMATION OF THE GAS HYDRATES

E.P. ZAPOROZHETS, N.A. SHOSTAK

*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072;
e-mail: nikeith@mail.ru*

To prevent hydrate formation is necessary to determine the time and rate of growth. For this purpose designed and developed the physical and mathematical models describing the growth of crystalline hydrates. The developed models differ from each other. The reason for the difference lies in the fact that each model is designed for specific temperature and pressure conditions and individual gas hydrate (or mixtures thereof). The article presents the main theoretical models describing the process of growth of hydrates under different conditions.

Key words: hydrate formation, growth, speed.