



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu1.2016.1.4>

УДК 532.546

ББК 22.193, 22.253

К ТЕОРИИ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ ПРИ ИНЖЕКЦИИ КАПЕЛЬ ВОДЫ И ГАЗА ¹

Владислав Шайхулагзамович Шагапов

Академик АН Республики Башкортостан, доктор физико-математических наук,
профессор, главный научный сотрудник,
Институт механики и машиностроения Казанского научного центра РАН
ул. Лобачевского, 2/31, 420111 г. Казань, Республика Татарстан;
Институт механики Уфимского научного центра РАН
Shagapov@rambler.ru
просп. Октября, 71, 450054 г. Уфа, Республика Башкортостан

Ангелина Сергеевна Чиглинцева

Кандидат физико-математических наук, доцент,
Бирский филиал Башкирского государственного университета,
ул. Интернациональная, 10, 452453 г. Бирск, Республика Башкортостан;
старший научный сотрудник,
Институт механики и машиностроения Казанского научного центра РАН
changelina@rambler.ru
ул. Лобачевского, 2/31, 420111 г. Казань, Республика Татарстан

Гульназ Абдулхаковна Кунсбаева

Старший преподаватель,
Сибайский институт (филиал) Башкирского государственного университета
kun_gulnaz@mail.ru
ул. Белова, 21, 453838 г. Сибай, Республика Башкортостан

Аннотация. В работе предложена технологическая схема и описана теоретическая модель процесса образования гидрата в трубчатом реакторе при инжекции капель воды и газа. Для процесса гидратообразования принималась некоторая предельная схема, согласно которой рост гидратного слоя лимитируется диффузией газа к границе контакта гидрат – вода.

Получено критическое значение объемного содержания капелек воды на входе в реактор, которое необходимо для полного образования гидрата. Установлено, что процесс гидратообразования может протекать в двух режимах в зависимости от исходного значения объемного содержания водной фазы: первый режим предполагает, что вода полностью переходит в гидратное состояние, второй – частичное образование гидратной оболочки на капельках воды.

Ключевые слова: гидратные частицы, инжекция, капли воды, газ, гидратообразование, диффузия газа, трубчатый реактор, гидратный слой.

Введение

Газогидраты представляют собой не только уникальное сырье для получения углеводородных источников энергии, но также являются хранилищем для газа. Так, например, в естественных условиях в подземных залежах можно создавать хранилища, в которых будет законсервирован газ достаточно больших объемов. Известен эффект самоконсервации газогидратов, который позволяет хранить газ при отрицательной температуре и небольших значениях давлений порядка нескольких атмосфер [18].

Образование газогидратов возможно при определенных значениях давления и температуры [13; 15; 16]. Так, в природных условиях газогидраты могут образовываться как в донных отложениях морей и океанов, так и в подземных залежах в поровом пространстве пород при положительных и отрицательных температурах [15; 19; 20]. Данное явление исследовалось в работах [21; 22], в которых были построены математические модели процесса образования газогидрата в пористом пласте, изначально насыщенном газом и льдом.

Согласно экспериментальным исследованиям по изучению кинетики гидратообразования выполнялись в трубчатых реакторах, оборудованных механическими мешалками. В работах [1; 2; 12] были множества сравнений опытных технологий производства гидратов при различных конфигурациях реактора, путем инъекции воды в газовую среду. В сериях работ [3; 4], описывающих эксперименты по образованию гидрата в реакторах, установлено, что скорость образования гидрата зависит от давления, а также от скорости инъекции газа. В работе [6] были экспериментально получены времена быстрого образования гидрата при инъекции газа и капель воды в трубчатый реактор. Теоретическая модель процесса образования гидрата метана при изотермических и изобарических условиях была подтверждена экспериментами, проводимыми при распылении метана и воды в реакторе [7].

Основываясь на лабораторных экспериментах по гидратообразованию в трубчатых реакторах, в работе [11] было найдено инженерное решение, с целью их возможного применения в промышленности для получения газогидратов.

Таким образом, анализ работ показал, что в настоящее время большой практический интерес представляет создание различных технологий получения газогидрата в трубчатых реакторах, а также изучение теоретических основ процесса консервации газа в газогидратное состояние.

Постановка задачи и основные уравнения

На рисунке 1 представлена технологическая схема трубчатого реактора для образования газогидрата, согласно которой на входе в реактор подается газ и капельки воды при температуре T_0 и давлении p_0 , что соответствует условию образования гидрата.

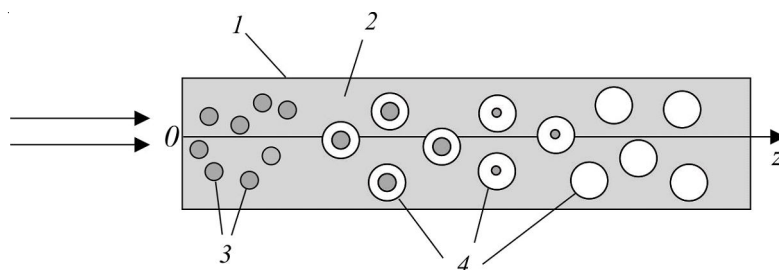


Рис. 1. Технологическая схема трубчатого реактора:

1 – трубчатый реактор; 2 – газ; 3 – капельки воды; 4 – гидратные частицы

Ось z направим по оси канала. Движение капелек воды и газа вдоль канала происходит в термобарических условиях, способствующих образованию гидрата.

Пусть n_{wh} – число сферических водогидратных частиц с радиусом a_{wh} . Дроблением и слипанием частиц, движущихся со скоростью v_{wh} , будем пренебрегать. Тогда уравнение сохранения их числа запишется в виде [10]:

$$\frac{d(Sn_{wh}v_{wh})}{dz} = 0, \quad S = \pi R^2. \quad (1)$$

Здесь и далее нижние индексы wh, g относятся к параметрам водогидратной частицы и газа; R и S – соответственно радиус и площадь сечения реактора.

Уравнения сохранения масс для газа и водогидратных частиц имеют вид:

$$\frac{dM_g}{dz} = -4\pi a_{wh}^2 j_g n_{wh} S, \quad \frac{dM_{wh}}{dz} = 4\pi a_{wh}^2 j_g n_{wh} S, \quad (2)$$

$$M_g = S\rho_g^0 \alpha_g v_g, \quad M_{wh} = S\rho_{wh}^0 \alpha_{wh} v_{wh}, \quad (3)$$

где $M_i, \rho_i^0, \alpha_i, v_i$ ($i = wh, g$) – массовые расходы, истинные плотности, объемные концентрации и скорости фаз; j_g – интенсивность потребления газа, идущее на образование гидрата, отнесенная на единицу площади водогидратной частицы.

При записи уравнения теплового баланса потерями тепла через стенки реактора будем пренебрегать, кроме того, будем считать, что температура газа и водогидратной частицы совпадают. Тогда можем записать следующее уравнение сохранения энергии в реакторе

$$\frac{d}{dz}((M_g c_g + M_{wh} c_{wh})T) = -\frac{l_h}{G} \frac{dM_g}{dz}, \quad (4)$$

здесь c_g, c_{wh} – удельные теплоемкости газа при постоянном объеме и водогидратной частицы; l_h – удельная теплота образования гидрата, отнесенная на единицу его массы; G – массовое содержание газа в гидрате.

Приведенные уравнения необходимо дополнить следующими кинематическими соотношениями [10]

$$\alpha_g + \alpha_{wh} = 1, \quad \alpha_{wh} = \frac{4}{3} \pi a_{wh}^3 n_{wh}. \quad (5)$$

Полагаем фазы гидрата и воды несжимаемы, а газ термически совершенен:

$$\rho_h^0, \rho_w^0 = \text{const}, \quad p = \rho_g^0 R_g T_g. \quad (6)$$

Полагаем, что интенсивность образования гидрата, на границе контакта газа и воды, лимитируется диффузией газа через образовавшийся гидратный слой. Здесь происходит диффузия газа к внутренней поверхности газогидратного слоя, где газ мгновенно переходит в состав гидратной оболочки. Тогда для описания переноса газа через гидратный слой приведем уравнение диффузии [9]:

$$\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = \frac{D_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right), \quad (7)$$

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

Причем, пусть на внутренней ($r = a_w$) и на внешней ($r = a_{wh}$) поверхностях гидратного слоя плотность удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$\rho'_g = 0, \rho'_g = \rho_{g(s)}. \quad (8)$$

Здесь первое условие означает, что диффундирующий газ через гидратный слой на внутренней поверхности частицы мгновенно переходит в состав гидрата, а второе условие означает, что вблизи внешней границы гидратной оболочки реализуется некоторое насыщение гидрата газом со значением плотности $\rho_{g(s)}$.

Квазистационарное ($\partial \rho'_g / \partial t = 0$) решение уравнения (7) при граничных условиях (8) имеет вид:

$$\rho'_g = \frac{\rho_{g(s)}}{(1/a_{wh} - 1/a_w)} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a_w} \right). \quad (9)$$

Используя решение (8) для диффузионного притока газа к внутренней поверхности газогидратной оболочки ($r = a_w$), определяемого как

$$j_g = -D_g \left(\frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right) \Big|_{r=a_w},$$

будем иметь

$$j_g = \frac{\rho_{g(s)} D_g}{(1/a_w - 1/a_{wh}) a_{wh}^2}. \quad (10)$$

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:

$$D = \frac{D_g \rho_{g(s)}}{\rho_g^0}. \quad (11)$$

Тогда выражение (10) с учетом (11) запишем в виде:

$$j_g = \frac{D \rho_g^0}{\left(\frac{1}{a_w} - \frac{1}{a_{wh}} \right) a_{wh}^2}. \quad (12)$$

Для функционирования такого реактора необходимо обеспечить во всем его объеме условие образования гидрата. Таким условием является величина температуры газа, контактирующей с гидратом, которая должна быть ниже равновесной температуры $T_s(p)$ для текущего значения давления в реакторе.

Зависимость $T_s(p)$ можно представить в виде [5; 8]

$$T_s(p) = T_{(s0)} + T_* \ln \left(\frac{p}{P_{(s0)}} \right) \quad (13)$$

где $T_{(s0)}, P_{(s0)}$ – соответственно равновесные значения температуры и давления системы «газ + вода + гидрат»; T_* – эмпирический параметр, зависящий от вида газогидрата.

Результаты расчетов

Для параметров, определяющих теплофизические свойства гидрата, воды и газа (метана), были приняты следующие значения: $\rho_h^0 = 910 \text{ кг/м}^3$, $l_h = 5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$, $\rho_w^0 = 1000 \text{ кг/м}^3$, $c_w = 4200 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$, $c_h = 2250 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$, $R_g = 520 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$, $G = 0,12$, $c_g = 1800 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$.

Для скорости, радиуса капелек воды на входе в реактор и радиуса реактора принимались величины $v = 10 \text{ м/с}$, $a_{w0} = 10^{-5} \text{ м}$, $R = 0,25 \text{ м}$. Исходная температура и давление соответственно равны $T_0 = 273 \text{ К}$ и $p_0 = 10 \text{ МПа}$. Соответствующая равновесная температура для данного значения давления согласно формуле (13) равна $T_s = 286,5 \text{ К}$ (штриховая линия).

Для приведенного коэффициента диффузии газа через гидратный слой принималось значение $D = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, при котором происходит достаточно хорошее согласование численных расчетов, проведенных ранее в работе [9], с данными, полученными в экспериментах [14; 17].

На рисунке 2 представлены распределения температуры, радиусов гидратных частиц и водного ядра, скорости, массовых расходов, объемного содержания гидратных частиц и газа вдоль реактора для объемного содержания капелек воды на входе в реактор $\alpha_{w0} = 10^{-2}$. Видно, что вода не полностью переходит в состав гидрата, поскольку температура в реакторе достигает равновесного значения, то есть происходит частичное образование гидрата. При указанных выше исходных параметрах, определяющих работу реактора, его длина, на которой завершается процесс гидратообразования, составляет порядка 0,4 м.

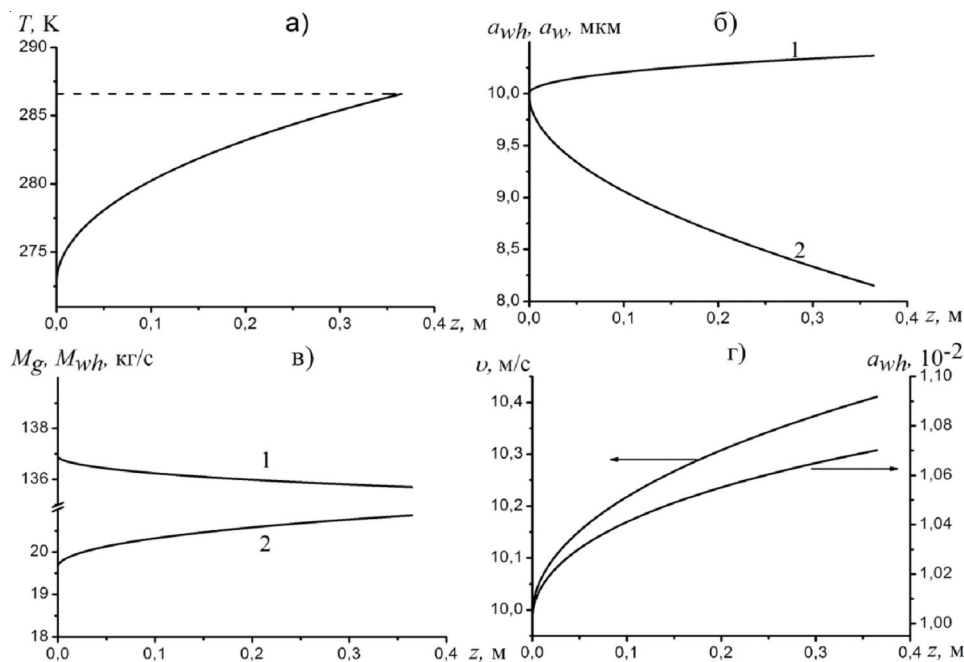


Рис. 2. Распределения температуры (а); радиусов (б): 1 – водогидратной частицы и 2 – водного ядра; массовых расходов (в): 1 – газа и 2 – гидратных частиц; скорости, объемного содержания гидратных частиц (г) вдоль реактора

На рисунке 3 показаны аналогичные зависимости, что и на рисунке 2, для исходного объемного содержания капелек воды $\alpha_{w0} = 10^{-3}$. Видно, что в этом случае происходит полное образование гидрата, но при этом температура в реакторе не достигает равновесного значения. Длина реактора составляет порядка 3,5 м.

В результате численного эксперимента было получено, что при различных значениях объемного содержания капелек воды на входе в реактор, возможно несколько режимов завершения процесса гидратообразования: либо температура в реакторе достигает равновесного значения T_s , либо фаза воды полностью переходит в состав гидрата. Поэтому существу-

ет некоторое критическое значение объемного содержания капелек воды, при котором происходит полное гидратообразование и температура в реакторе равна равновесной T_s для текущего значения давления.

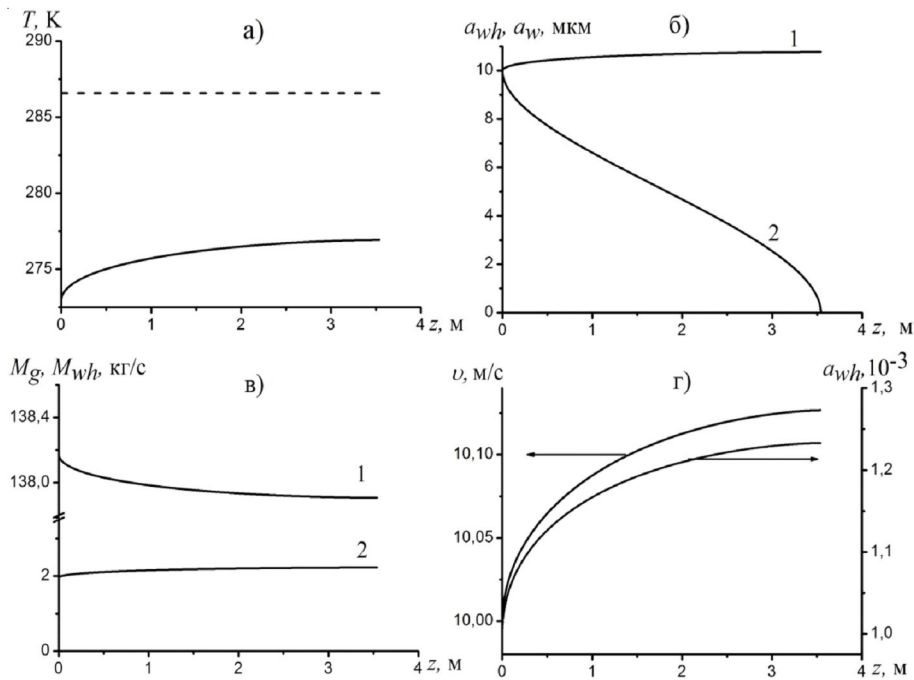


Рис. 3. Распределение температуры (а); радиусов (б): 1 – водогидратной частицы и 2 – водного ядра; массовых расходов (в): 1 – газа и 2 – гидратных частиц; скорости, объемного содержания гидратных частиц (г) вдоль реактора

Поток капелек воды в реакторе при термобарических условиях образования гидрата за счет выделения тепла является своеобразным теплоносителем. Учитывая полный переход воды в гидратное состояние, получим выражение для критического значения объемного содержания капелек воды на входе в реактор, необходимое для полного образования гидрата и установления равновесной температуры в реакторе

$$\alpha_{w0}^* = \frac{(1-G)\rho_g^0 c_g}{\rho_w^0 I_h / \Delta T - \rho_w^0 c_h} \tag{14}$$

Так, в случае нагрева системы «газ + водогидратная частица» до равновесной температуры гидратообразования при указанных выше параметрах для газа, воды и гидрата, а также исходных параметрах, определяющих работу реактора, критическое значение объемного содержания капелек воды на входе в реактор составляет $\alpha_{w0}^* \approx 4 \cdot 10^{-3}$.

Если исходное значение объемного содержание капелек воды больше критического $\alpha_{w0} > \alpha_{w0}^*$, то температура в реакторе достигает равновесного значения T_s и вода не полностью переходит в состав гидрата, то есть происходит частичное образование гидрата, что показано на рисунке 2.

Если $\alpha_{w0} < \alpha_{w0}^*$, то в этом случае вода полностью переходит в гидратное состояние, при этом температура в реакторе не достигает равновесного значения T_s , что проиллюстрировано на рисунке 3.

На рисунке 4 приведен случай, когда исходное значение объемного содержание капелек воды равно критическому $\alpha_{w0} = \alpha_{w0}^*$. Видно, что вода полностью переходит в гидратное состояние и температура в реакторе достигает равновесного значения, при этом длина реактора составляет 4 метра.

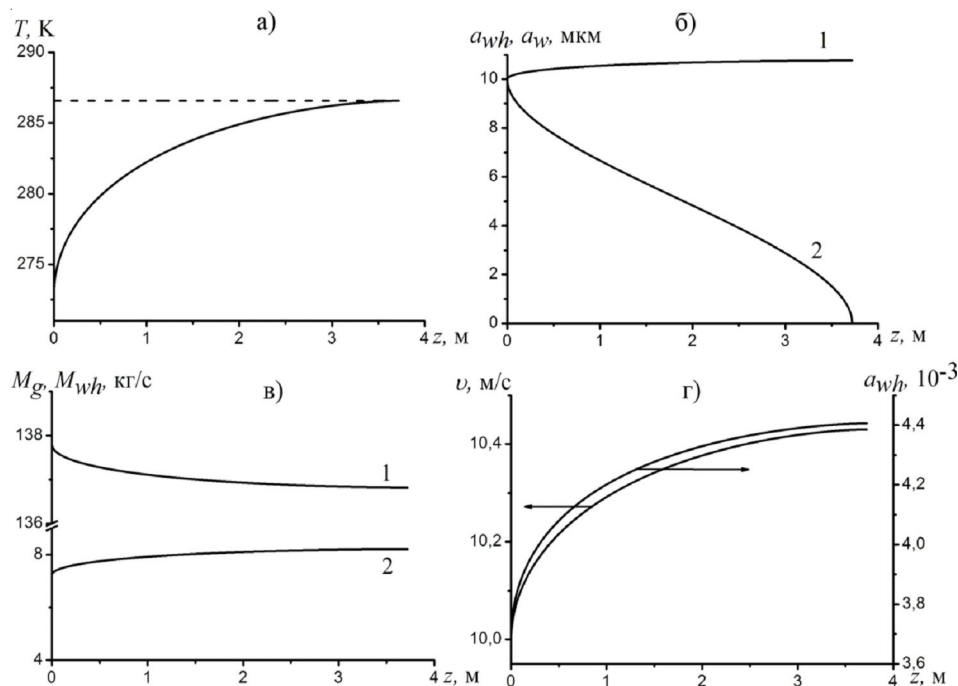


Рис. 4. Распределение температуры (а); радиусов (б): 1 – водогидратной частицы и 2 – водного ядра; массовых расходов (в): 1 – газа и 2 – гидратных частиц; скорости, объемного содержания гидратных частиц (г) вдоль реактора

Заключение

В работе исследованы теоретические основы процесса образования гидрата в реакторе при инъекции капель воды и газа в термобарических условиях, соответствующих стабильности гидрата. В работе для кинетики гидратообразования принята диффузионная схема, которая позволяет описать процесс диффузии газа через гидратный слой и установить особенности его образования.

Получено критическое значение объемного содержания водяных капелек на входе в реактор, необходимое для полного образования гидрата и установления равновесной температуры. Определено, что процесс гидратообразования может протекать в двух режимах в зависимости от исходного значения объемного содержания водной фазы: либо капельки воды полностью переходят в гидратное состояние в виде отдельных включений, либо частично, образуя гидратную оболочку на их поверхности.

ПРИМЕЧАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Истомина, В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомина, В. С. Якушев. – М. : Недра, 1992. – 236 с.
2. Макогон, Ю. Ф. Гидраты природных газов / Ю. Ф. Макогон. – М. : Недра, 1974. – 208 с.
3. Нестеров, А. Н. Кинетика и механизмы гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ : дис. ... д-ра хим. наук / Нестеров Анатолий Николаевич. – Тюмень, 2006. – 280 с.
4. Нигматуллин, Р. И. Динамика многофазных сред : в 2 ч. / Р. И. Нигматуллин. – М. : Наука, 1987.

5. Особенности разложения газовых гидратов в пористых средах при нагнетании теплого газа / В. Ш. Шагапов, М. К. Хасанов, И. К. Гималтдинов, М. В. Столповский // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20, № 3. – С. 347–354.
6. Хасанов, М. К. Исследование режимов образования газогидратов в пористой среде, частично насыщенной льдом / М. К. Хасанов // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 255–266.
7. Чувиллин, Е. М. Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород / Е. М. Чувиллин, Е. В. Козлова // Криосфера Земли. – 2005. – № 1. – С. 73–80.
8. Шагапов, В. Ш. О механизмах роста гидратной оболочки на поверхности всплывающих газовых пузырьков / В. Ш. Шагапов, А. С. Чиглинцева, А. А. Русинов // Вестник Томского государственного университета. – 2015. – № 3 (35). – С. 73–86.
9. Шагапов, В. Ш. Образование газогидрата в пористом резервуаре, частично насыщенном водой, при инъекции холодного газа / В. Ш. Шагапов, М. К. Хасанов, Н. Г. Мусакаев // Прикладная механика и техническая физика. – 2008. – Т. 49, № 3. – С. 462–472.
10. Шагапов, В. Ш. Образование и разложение газогидратных включений при миграции в воде / В. Ш. Шагапов, Б. И. Тазетдинов // Теплофизика и аэромеханика. – 2014. – Т. 21, № 3. – С. 355–364.
11. Шагапов, В. Ш. Распространение волн сжатия в пузырьковой жидкости, сопровождаемое образованием гидрата / В. Ш. Шагапов, С. А. Лепихин, И. А. Чиглинцев // Теплофизика и аэромеханика. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 247–260.
12. Экспериментальные исследования процесса инъекции жидкого азота в воду / В. Е. Накоряков, А. Н. Цой, И. В. Мезенцев, А. В. Мелешкин // Теплофизика и аэромеханика. – 2014. – Т. 21, № 3. – С. 293–298.
13. Brown, T. D. Rapid gas hydrate formation processes: will they work? / T. D. Brown, C. E. Taylor, M. P. Bernardo // *Energies*. – 2010. – Vol. 3. – P. 1154–1175.
14. Diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder without melting / W. Liu, Q. Li, Y. Song, L. Zhang, M. Yang, L. Wang, Y. Chen // *Energy Procedia*. – 2014. – № 61. – P. 513–522.
15. Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane saturated sediments. Permafrost, Phillips, Springman & Arenson (eds.) / E. M. Chuvilin, E. V. Kozlova, N. A. Makhonina, V. S. Yakushev. – 2003. – P. 145–150.
16. Falanty, A. Kinetics of CO₂ – Hydrate Formation from Ice Powders: Data Summary and Modeling Extended to Low Temperatures / A. Falanty, A. N. Salamatina, W. F. Kuhs // *J. Phys. Chem. (C)*. – 2013. – Vol. 117(16). – P. 8443–8457.
17. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? / D.F. McGinnis [et al.] // *Journal of Geophysical Research*. – 2006. – Vol. 111. – P. 382–386.
18. Investigation on a novel reactor for gas hydrate production. Proceedings of the 7th International conference on gas hydrates (ICGH2011) / L. Brinchi, B. Castellani [at al.]. – Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July, 2011. – P. 470–478.
19. Kazemeini, M. Developing a Mathematical Model for Hydrate Formation in a Spray Batch Reactor / M. Kazemeini, F. Freidoonian, M. Fattahi // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. – 2012. – № 2. – P. 244–247.
20. Kinetics of CO₂ Hydrate Formation from Water Frost at Low Temperatures: Experimental Results and Theoretical Model / A. Falanty, G. Genov, T. C. Hansen, W. F. Kuhs, A. N. Salamatina // *J. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 115. – P. 4022–4032.
21. Kossi, F. Investigation on a novel reactor for gas hydrate production / F. Kossi, M. Filippini, B. Castellani // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 99. – P. 167–172.
22. Kuhs, W. F. Formation of Methane Hydrate from Polydisperse Ice Powders / W. F. Kuhs, D. K. Staykova, A. N. Salamatina // *J. Phys. Chem. (B)*. – 2006. – Vol. 110, № 26. – P. 13283–13295.

REFERENCES

1. Istomina V.A., Yakushev V.S. *Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh* [Gas Hydrates in Natural Conditions]. Moscow, Nedra Publ., 1992. 236 p.
2. Makogon Yu.F. *Gidraty prirodnykh gazov* [Hydrates of Natural Gases]. Moscow, Nedra Publ., 1974. 208 p.
3. Nesterov A.N. *Kinetika i mekhanizmy gidratoobrazovaniya gazov v prisutstvi poverkhnostno-aktivnykh veshchestv: dis. ... d-ra khim. nauk* [Kinetics and Mechanisms of Gas Hydration in the Presence of Surface-Active Substances. Dr. chem. sci. diss.]. Tyumen, 2006. 280 p.
4. Nigmatullin R.I. *Dinamika mnogofaznykh sred: v 2 ch.* [The Dynamics of Multiphase Media: in 2 Parts]. Moscow, Nauka Publ., 1987.
5. Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Gimaltdinov I.K., Stolpovskiy M.V. Osobennosti razlozheniya gazovykh gidratov v poristyykh sredakh pri nagnetanii teplogo gaza [Features of the Decomposition of Gas Hydrates in Porous Media While Injecting Warm Gas]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2013, vol. 20, no. 3, pp. 347-354.

6. Khasanov M.K. Issledovanie rezhimov obrazovaniya gazogidratov v poristoy srede, chastichno nasyshtchennoy lydom [The Study of Gas Hydrates Formation Modes in a Porous Medium, Partially Saturated With Ice]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2015, vol. 22, no. 2, pp. 255-266.
7. Chuvilin E.M., Kozlova E.V. Issledovaniya formirovaniya merzlykh gidratosoderzhashchikh porod [Research of Formation of Frozen Hydrate-Containing Rocks]. *Kriosfera Zemli*, 2005, no. 1, pp. 73-80.
8. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Rusinov A.A. O mekhanizmax rosta gidratnoy obolochki na poverkhnosti vsplyvaushchikh gazovykh puzyrkov [On the Mechanisms of Hydration Shell Growth on the Surface of the Gas Bubbles]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 3 (35), pp. 73-86.
9. Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Musakaev N.G. Obrazovanie gazogidrata v poristom rezervuare, chastichno nasyshtchennoy vodoy, pri inzhetsii kholodnogo gaza [Gas Hydrate Formation in a Porous Container, Partially Saturated With Water at Cool Gas Injection]. *Prikladnaya mekhanika i tekhnicheskaya fizika*, 2008, vol. 49, no. 3, pp. 462-472.
10. Shagapov V.Sh., Tazetdinov B.I. Obrazovaniye i razlozheniye gazogidratnykh vklyucheniy pri migratsii v vode [Gas Hydrates Formation and Decomposition at Migration in Water]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2014, vol. 21, no. 3, pp. 355-364.
11. Shagapov V.Sh., Lepikhin S.A., Chiglintsev I.A. Rasprostraneniye voln szhatiya v puzyrkovoy zhidkosti, soprovozhdaemoye obrazovaniem gidrata [Distribution of Compression Waves in Bubbly Liquid, Followed by the Formation of Hydrate]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2010, vol. 17, no. 2, pp. 247-260.
12. Nakoryakov V.E., Tsoy A.N., Mezentsev I.V., Meleshkin A.V. Eksperimentalnye issledovaniya protsessy inzhetsii zhidkogo azota v vodu [Experimental Studies of the Process of Liquid Nitrogen Injection Into the Water]. *Teplofizika i aeromekhanika*, 2014, vol. 21, no. 3, pp. 293-298.
13. Brown T.D., Taylor C.E., Bernardo M.P. Rapid Gas Hydrate Formation Processes: Will They Work? *Energies*, 2010, vol. 3, pp. 1154-1175.
14. 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, no. 61, pp. 513-522.
15. Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Experimental Investigation of Gas Hydrate and Ice Formation in Methane Saturated Sediments. Springman & Arenson (eds.) *Permafrost*, 2003, pp. 145-150.
16. Falenty A., Salamatin A.N., Kuhs W.F. Kinetics of CO₂ – Hydrate Formation from Ice Powders: Data Summary and Modeling Extended to Low Temperatures. *J. Phys. Chem. (C)*, 2013, vol. 117 (16), pp. 8443-8457.
17. 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, pp. 382-386.
18. Brinchi L., Castellani B., et al. *Investigation on a Novel Reactor for Gas Hydrate Production. Proceedings of the 7th International conference on gas hydrates (ICGH 2011)*. Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July, 2011, pp. 470-478.
19. Kazemeini M., Freidoonian F., Fattahi M. Developing a Mathematical Model for Hydrate Formation in a Spray Batch Reactor. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2012, no. 2, pp. 244-247.
20. Falenty A., Genov G., Hansen T.C., Kuhs W.F., Salamatin A.N. Kinetics of CO₂ Hydrate Formation from Water Frost at Low Temperatures: Experimental Results and Theoretical Model. *J. Phys. Chem.*, 2011, no. 115, pp. 4022-4032.
21. Kossi F., Filipponi M., Castellani B. Investigation on a novel reactor for gas hydrate production. *Applied Energy*, 2012, vol. 99, pp. 167-172.
22. Kuhs W.F., Staykova D.K., Salamatin A.N. Formation of Methane Hydrate from Polydisperse Ice Powders. *J. Phys. Chem. (B)*, 2006, vol. 110, no. 26, pp. 13283-13295.

**ON THE THEORY OF HYDRATE FORMATION
IN THE TUBULAR REACTOR AT THE INJECTION
OF WATER DROPLETS AND GAS**

Vladislav Shaykhulagzamovich Shagapov

Academician, Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher,
Institute of Mechanics and Engineering, Kazan Scientific Center, RAS
Lobachevskogo St., 2/31, 420111 Kazan, Republic of Tatarstan;
Institute of Mechanics, Ufa Scientific Center, RAS
Shagapov@rambler.ru
Prosp. Oktyabrya, 71, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan

Angelina Sergeevna Chiglintseva

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Birsk Branch of Bashkir State University,
Internatsionalnaya St., 10, 452453 Birsk, Republic of Bashkortostan;
Senior Researcher, Institute of Mechanics and Engineering, Kazan Scientific Center, RAS
changelina@rambler.ru
Lobachevskogo St., 2/31, 420111 Kazan, Republic of Tatarstan

Gulnaz Abdulkhakovna Kunsbaeva

Assistant Professor,
Sibai Institute (Branch) of Bashkir State University
kun_gulnaz@mail.ru
Belova St., 21, 453838 Sibai, Republic of Bashkortostan

Abstract. The paper presents a flow diagram of a tubular reactor used to form a hydrate by injecting gas and water droplets at temperatures and pressures that correspond to the condition of hydrate formation. The authors described theoretically the model and numerical results that are presented for possible hydrate in a horizontal channel. According to the mathematical model of the intensity of the hydrate formation the authors described gas diffusion theory, which suggests that the growth rate of the hydrate layer on the surface of the water bubble of gas is limited by diffusion to the boundary of the contact-hydrate water.

As a result of numerical experiments and theoretical calculations presented in the work it was found that for different values of volume fraction of the droplets of water injected to the reactor, there are several possible modes of hydrate formation process:

- 1) The temperature in the reactor reaches an equilibrium value for a given pressure, wherein the water phase does not have time to go to completely hydrated state;
- 2) The water phase is completely converted into the hydrate, but the temperature in the reactor reaches an equilibrium value;
- 3) There is a full hydrate, and the temperature in the reactor is equal to the equilibrium temperature of hydrate formation.

Thus, providing appropriate thermobaric conditions and selecting the specific parameters for the hydrate-forming constituents entering the reactor, it is possible to achieve the best of its size and the most complete transition of the aqueous phase in the hydrate state.

Key words: hydrated particles, injection, water droplets, gas, hydrate formation, gas diffusion, tubular reactor, hydrate layer.