

ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ

УДК 537.9:548.562:548.527

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2017-5(55-62)

**КИНЕТИКА РОСТА ГАЗОГИДРАТА ФРЕОНА-12  
ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ ОБРАЗЦА**

**А.Г. Заводовский<sup>1</sup>, М.Ш. Мадыгулов<sup>1,2</sup>, А.М. Решетников<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, 625026, Тюмень, ул. Малыгина, 86, Россия; zag-2-57@yandex.ru

<sup>2</sup>Тюменский индустриальный университет, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38, Россия

Представлены результаты экспериментов по исследованию кинетики роста гидрата фреона-12 при циклическом изменении температуры образца в интервале 263–276 К; использован метод дифференциального термического анализа. Выполнены оценки радиальной скорости роста газогидратной корки, изначально образованной при температуре 263 К на гранулах льда со средним размером 150 мкм. Проведен сравнительный анализ интенсивности роста гидрата при наличии в образце воды или льда. Установлено, что рост гидрата определяется диффузионными свойствами неоднородной по составу газогидратной корки: имеются включения воды или льда в зависимости от температуры образца. Выявлены основные факторы, способствующие получению максимального содержания газогидрата в образце.

*Кинетика роста, дисперсный лед, газогидраты, дифференциальный термический анализ, кристаллизация, диффузия*

**KINETICS GROWTH OF GAS HYDRATE OF FREON-12  
DURING THERMAL CYCLING OF SAMPLE**

**A.G. Zavadovsky<sup>1</sup>, M.Sh. Madygulov<sup>1,2</sup>, A.M. Reshetnikov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre SB RAS,  
86, Malygina str., Tyumen, 625026, Russia; zag-2-57@yandex.ru

<sup>2</sup>Tyumen Industrial University, 38, Volodarskogo str., Tyumen, 625000, Russia

The article presents the results of experiments involving differential thermal analysis to study the kinetics of growth of a freon-12 hydrate sample at the cyclic change in the temperature in the range of 263–276 K. The radial growth rate of the gas hydrate cake initially formed at the temperature of 263 K on ice granules with the mean size of 150 microns has been measured. Comparative analysis has been carried out for the growth rate of the hydrate among the samples, depending on the presence of water or ice in them. It has been found that hydrate growth is determined by the diffusion properties of the inhomogeneous gas hydrate cake: there are inclusions of either water or ice in it, depending on the sample temperature. The main factors have been identified contributing to the maximum content of gas hydrate in a sample.

*Growth kinetics, disperse ice, gas hydrate, differential thermal analysis, crystallization, diffusion*

**ВВЕДЕНИЕ**

Увеличение выбросов в атмосферу Земли парниковых газов антропогенного происхождения (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O и др.) негативно влияет на криогенные образования криосферы: увеличивается скорость таяния ледников; имеет место деградация зон вечной мерзлоты; разрушаются реликтовые газогидраты, что сопровождается эмиссией метана, и т. д. [Кисилев, Решетников, 2013].

Разрабатываемые газогидратные технологии направлены на утилизацию парниковых газов антропогенного происхождения [Чувиллин, Гурьева, 2009; Gudmundson et al., 2000], их хранение и транспортировку [Левин и др., 2011; Dawe et al., 2003]. В этих технологиях использованы газовые

гидраты, образующиеся из молекул воды и низкомолекулярных газов при специфических термобарических условиях [Sloan, Koh, 2008]. Те участки криолитозоны Земли, где выполняются эти условия, могут быть использованы в качестве хранилищ газогидратов [Мельников и др., 2009].

Перспективность применения газогидратных технологий во многом определяется степенью превращения воды в гидрат, заметное возрастание которой достигается различными способами увеличения поверхности взаимодействия воды (льда) с гидратообразующим газом [Sloan, Koh, 2008]. Поэтому при реализации газогидратных технологий в районах Крайнего Севера экономически вы-

годно использовать мелкодисперсный лед искусственного происхождения или рыхлый снег. Однако с течением времени скорость превращения частиц льда в гидрат заметно снижается при росте на их поверхности газогидратной корки [Якушев и др., 2008]. О временных масштабах замедления гидратообразования в данном случае свидетельствуют, например, результаты работы [Гройсман, 1985], где время перехода в гидрат природного газа при использовании гранул льда с размерами 200–400 мкм при температуре 260 К и давлении 5 МПа составляло 6 дней. Гораздо большее замедление гидратообразования наблюдалось для чистого метана при использовании частиц льда со средним размером 50 мкм и практически при тех же условиях эксперимента: по истечении 5 дней в гидрат перешло только 60 % льда [Kuhs et al., 2006].

В качестве одного из путей интенсификации гидратообразования применяется технология циклического изменения температуры образца в атмосфере гидратообразующего газа с обязательным переводом его через точку плавления льда [Власов и др., 2011a; Wright et al., 1998; Chuvilin et al., 2002]. Однако для оптимизации и дальнейшего развития этой технологии необходимо установить причины и степень влияния фазового состояния воды на интенсивность роста гидрата. Это можно сделать при исследованиях роста газогидратной корки с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА), который позволяет изучать фазовые превращения и оценивать количество перешедшей в гидрат воды [Заводовский и др., 2014].

В данной работе предлагается использовать такую же газогидратную модельную систему, как и в работе [Власов и др., 2011a]. Это даст возможность сопоставлять данные ДТА с результатами измерений методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволит уменьшить количество неконтролируемых факторов, влияющих на кинетику роста гидрата, и будет способствовать изучению

механизмов гидратообразования из воды и льда как при наличии, так и при отсутствии газогидратной корки.

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе для исследований методом ДТА использована совокупность большого числа частиц газогидрата фреона-12 (рис. 1), слипание которых, в соответствии с результатами [Uchida et al., 2015], предполагается незначительным. Газогидратные частицы приготовлены на основе гранул льда со средним размером ~150 мкм, полученных дроблением монолитного льда, образованного при замерзании дистиллированной воды. Дробление льда и выделение узкой фракции частиц с помощью системы сит осуществлено в морозильной камере при температуре 263 К. Для дробления льда использован механический измельчитель (кофемолка) в течение 60 с при скорости вращения вала 1600 об/мин. Фракционирование полученного порошка льда осуществлено на вибростенде ПЭ-6700 с использованием сит с размером ячеек 94 и 200 мкм.

В качестве гидратообразующего газа взят фреон-12 (R-12) с объемным содержанием  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  не менее 99.7 %. Газовый гидрат фреона-12 относится к гидратам структуры КС-II и характеризуется низким давлением гидратообразования [Бык и др., 1980], что значительно упрощает условия проведения эксперимента.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Установка ДТА, схема которой приведена на рис. 2, предназначена для синтеза и изучения газогидратов с низким давлением гидратообразова-

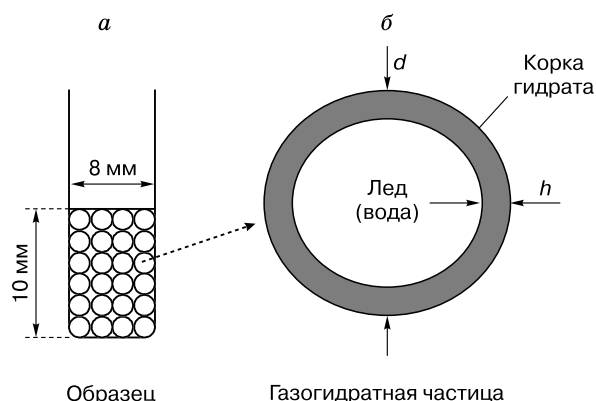


Рис. 1. Используемый в ДТА-эксперименте образец (а) и модель газогидратной частицы (б).

$d$  – диаметр частицы;  $h$  – толщина газогидратной корки.

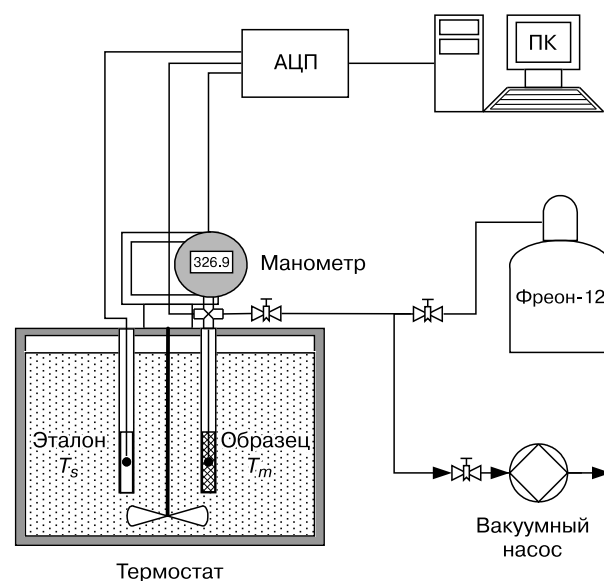


Рис. 2. Схема установки ДТА для исследований газогидратов (пояснения в тексте).

ния. В ее основе две идентичные ячейки, находящиеся в жидкостном термостате Julabo FM50-ME. В одной из ячеек (реакторе) синтезировался и находился в процессе измерений образец гидрата. Другая ячейка использовалась в качестве эталона для реализации ДТА-измерений и была частично заполнена жидкостью Thermal H5S, которая не испытывала фазовых переходов в исследуемой в эксперименте области температур 263–276 К. Исходный ДТА-сигнал  $\Delta T = T_m - T_s$  формировался на основе значений температур  $T_m$  и  $T_s$ , измеряемых с точностью  $\pm 0.1$  К в центре образца и эталона соответственно.

Напуск гидратообразующего газа в реактор осуществляли из баллона с фреоном-12. Для понижения давления в ячейке с образцом использовали вакуумный насос 2FY-1B. Давление газа в реакторе контролировали с помощью цифрового манометра ДМ5002Г УХЛ с погрешностью  $\pm 1.5$  кПа во всем диапазоне измерений. На этапе напуска и откачки газа была возможна ручная регулировка скорости изменения давления в реакторе в интервале от 0.1 до 20 кПа/мин с помощью игольчатых клапанов. Преобразованные с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) сигналы от датчиков температуры, цифрового манометра и ДТА-сигнал записывались на персональный компьютер (ПК) в режиме реального времени.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления образца гидрата охлажденный до 263.2 К реактор заполнили молотым льдом до высоты ~10 мм. Затем его поместили в термостат с температурой 263.2 К. После непродолжительного вакуумирования реактора со льдом в него был напущен фреон-12 до давления 150 кПа. При температуре образца, равной 263.2 К, это значение давления превышает равновесное давление гидратообразования, но ниже соответствующего давления насыщенных паров фреона-12 [Бык и др., 1980].

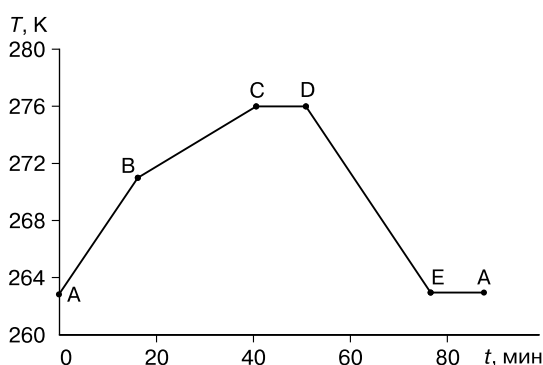


Рис. 3. Схема термоцикла, используемого при синтезе газового гидрата фреона-12 (пояснения в тексте).

В состоянии с давлением ~150 кПа и температурой 263.2 К образец выдерживали 105 мин, с периодической компенсацией понижения давления газа вследствие гидратообразования. В течение этого времени эффективность роста гидрата снижалась, на что указывало заметное уменьшение потребления газа и в итоге установление практически постоянного давления в ячейке с образцом.

Для активизации роста гидрата температура образца менялась по схеме (рис. 3), разработанной в соответствии с результатами [Власов и др., 2011a]. На данной схеме нагреву образца от 263 до 276 К соответствуют участки АВ и ВС со скоростями нагрева 0.5 и 0.2 К/мин. На участке CD образец был выдержан при температуре 276 К в течение 10 мин, а затем охлажден до температуры 263 К со скоростью 0.5 К/мин (участок DE). На завершающей стадии цикла образец был выдержан при температуре 263 К в течение 10 мин (участок EA).

При циклическом изменении температуры образца давление гидратообразующего газа поддерживали вручную на уровне ~150 кПа, чтобы обеспечить протекание процесса гидратообразования с постоянной движущей силой. Цикл повторяли несколько раз, чтобы получить максимальное количество газогидрата в образце. Общая продолжительность цикла составляла 87 мин.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### Кинетика роста газогидрата фреона-12

На рис. 4 приведена термическая кривая ДТА, полученная при неоднократном термоциклировании образца гидрата фреона-12 по описанной выше схеме. Наблюдаемое уменьшение площадей ДТА-пиков кристаллизации воды и плавления льда качественно свидетельствует о росте количества образовавшегося газогидрата фреона-12 с течением времени (с увеличением числа циклов). Значения площадей этих пиков использованы ав-

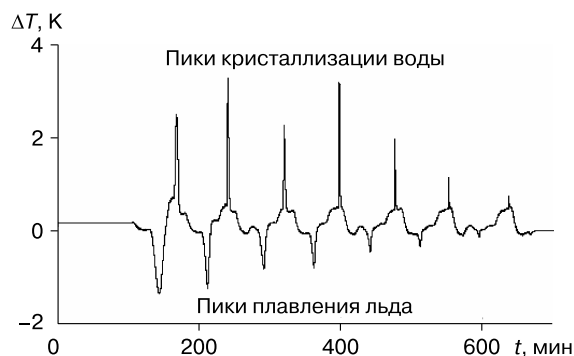
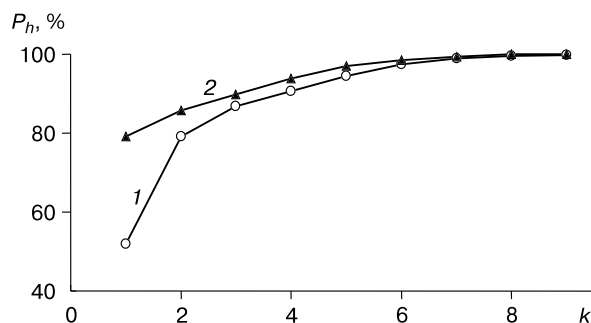


Рис. 4. ДТА-термограмма синтеза газового гидрата фреона-12 при многократном циклическом изменении температуры образца в интервале 263–276 К.



**Рис. 5. Рост степени гидратообразования образца с увеличением числа циклов “плавление–замерзание”.**

Значения  $P_h$  получены на основе соответствующих ДТА-пиков: 1 – плавления не перешедшего в гидрат льда; 2 – кристаллизации не перешедшей в гидрат воды.

торами для оценки степени превращения воды/льда в гидрат (степени гидратообразования образца  $P_h(k)$ ) по формуле [Заводовский и др., 2014]

$$P_h(k) = \frac{S_0 - S_k}{S_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $S_0$  – площадь пика плавления льда (кристаллизации воды) в атмосфере воздуха;  $S_k$  – площадь пика плавления непрореагировавшего льда (кристаллизации непрореагировавшей воды) в атмосфере фреона-12 в  $k$ -м цикле ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ). Отметим, что для получения пика плавления льда и последующего пика кристаллизации воды в атмосфере воздуха брали гранулированный лед такой же массы, что и исходное количество льда, используемого при получении газогидрата.

Результаты расчетов  $P_h$  по формуле (1) представлены на рис. 5, где, так же как и в работе с использованием импульсного метода ЯМР [Власов и др., 2011a], наблюдается замедление роста гидрата фреона-12 с увеличением числа циклов. Такое поведение гидрата вполне закономерно, так как по мере увеличения числа циклов растёт толщина газогидратной корки и тем самым снижается доступ молекул газа к фронту гидратообразования [Rivera, Janda, 2012]. При этом проявляется “многостадийность” гидратообразования (см. рис. 5) вследствие влияния различных механизмов на рост гидрата [Kuhns et al., 2006].

Отметим, что в экспериментах с применением метода ДТА о полном превращении водной фазы в гидрат свидетельствовало отсутствие пиков кристаллизации и плавления не перешедших в гидрат воды и льда. При дальнейшем термоциклировании образца факт получения 100%-го гидрата подтверждался также практически постоянным давлением газа в контрольных точках цикла, в качестве которых были выбраны температуры 263 и 276 К. Полное превращение водной фазы в гидрат

говорит о том, что при циклическом изменении температуры образца не образуется монолитного газогидрата. Чтобы убедиться в этом, был проделан ДТА-эксперимент по образованию гидрата фреона-12 на основе объемного льда той же массы, что и в экспериментах с гранулированным льдом. По результатам этого эксперимента авторами установлено, что при термоциклировании образца по схеме, представленной на рис. 3, степень превращения водной фазы в гидрат составляла менее 2% после 10 циклов.

К сожалению, авторам не удалось получить убедительных визуальных доказательств слипания или отсутствия слипания частиц гидрата фреона-12 при термоциклировании образца. Тем не менее в соответствии с результатами работы [Uchida et al., 2015], авторы которой наблюдали за слипанием частиц гидратов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{CH}_4$ , образованных на гранулах льда, можно предположить, что слипание и частичное срастание частиц гидрата фреона-12, в принципе, может иметь место.

Согласно анализу результатов [Uchida et al., 2015], “пятно” срастания двух частиц исследуемых гидратов незначительно (<1%) за время, равное 1000 мин, которое соизмеримо с полным временем авторских экспериментов по термоциклированию образца. Если предположить, что такое же незначительное слипание частиц гидрата имеет место для частиц гидрата фреона-12, то суммарная площадь “пятен” на поверхности частицы гидрата фреона-12 (максимальное число “пятен” для данной частицы – 6) окажется малой по сравнению с ее “рабочей” поверхностью (<6%). В том, что слипание частиц гидрата фреона-12 происходит, авторы убедились по возрастанию механической прочности образца (он не сыплется как порошок и при незначительном механическом воздействии разделяется на мелкие фрагменты).

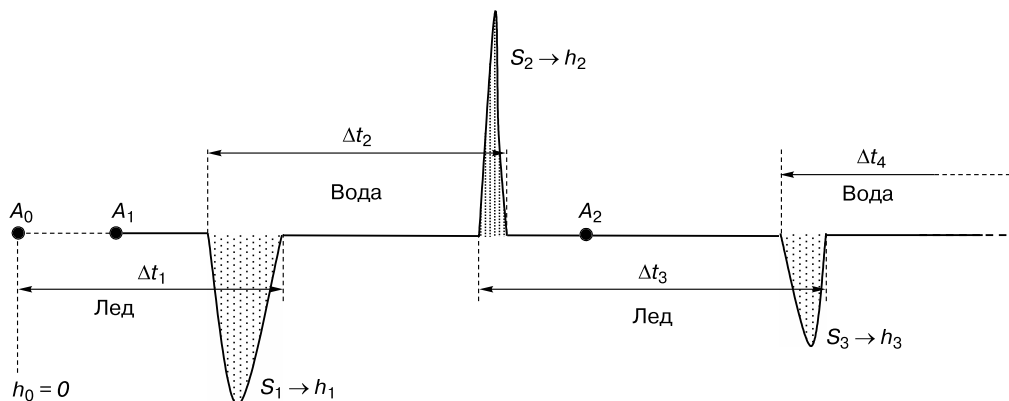
Достоверность представленных на рис. 5 значений  $P_h$  подтверждена результатами ЯМР и  $P$ – $V$ – $T$ -измерений при использовании идентичных образцов и прочих равных условиях эксперимента. Оказалось, что полученные в данной работе значения  $P_h$  в большинстве своем близки к результатам ЯМР-измерений, а их максимальное отклонение от результатов, полученных на основе  $P$ – $V$ – $T$ -измерений, не превышает 5%.

В дальнейшем приведенные на рис. 5 значения  $P_h(k)$  были использованы для расчета толщины газогидратной корки по формуле [Власов и др., 2011a]

$$h = 0.5d \left( 1 - \sqrt[3]{(1 - P_h(k) / 100)} \right),$$

где  $d$  – диаметр частицы.

Для анализа кинетики роста толщины газогидратной корки проведено разбиение времени образования гидрата в образце на интервалы  $\Delta t_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, N$ ;  $N$  – общее количество интерва-



**Рис. 6. Принципиальная схема разбиения общего времени циклирования образца по температуре на интервалы, соответствующие росту гидрата из воды и льда.**

$A_0$  – начало эксперимента;  $A_1, A_2$  – начало первого и второго циклов соответственно;  $\Delta t_1, \Delta t_3$  – интервалы времени нахождения не перешедшей в гидрат воды в твердом состоянии;  $\Delta t_2, \Delta t_4$  – интервалы времени нахождения не перешедшей в гидрат воды в жидком состоянии;  $h$  – толщина корки гидрата на начало эксперимента ( $h_0$ ), на момент окончания регистрации пиков плавления льда ( $h_1, h_3$ ) и пиков кристаллизации воды ( $h_2$ );  $S$  – площадь пиков плавления ( $S_1, S_3$ ) и кристаллизации ( $S_2$ ) не перешедших в гидрат льда и воды соответственно.

лов), соответствующие синтезу гидрата из воды и льда в полном согласии с наблюдаемыми ДТА-пиками кристаллизации и плавления не перешедших в гидрат фаз воды (рис. 6). Для каждого из этих интервалов времени определены приращения корки гидрата  $\Delta h_j$  и на их основе рассчитаны средние значения радиальной скорости роста гидрата фреона-12 по формуле

$$\bar{v}_j = \Delta h_j / \Delta t_j = (h_j - h_{j-1}) / \Delta t_j.$$

Представленные на рис. 7 результаты этих расчетов показывают высокую скорость роста гидрата из воды по сравнению со льдом: при одной и той же толщине газогидратной корки превышение было практически на порядок. Характерно, что независимо от фазового состояния не перешедшей в гидрат воды радиальная скорость роста корки гидрата уменьшается с увеличением ее толщины. В первом приближении это косвенно свидетельствует о проявлении диффузионного механизма гидратообразования.

#### Диффузионные свойства корки газогидрата фреона-12

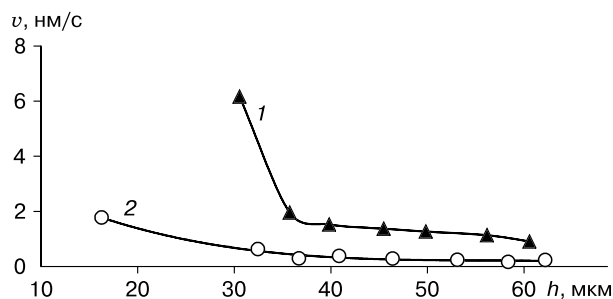
Следует иметь в виду, что при наличии газогидратной корки на скорость роста исследуемого гидрата оказывают влияние несколько факторов: интенсивность поступления молекул газа к фронту гидратообразования, отвод тепла от границы фазового перехода вода (лед) → гидрат, скорость формирования элементарной ячейки гидрата (скорость фазового перехода) и др. В наших экспериментах интенсивному отводу тепла от границы гидратообразования способствовал малый размер газогидратных частиц и образца в целом (см.

рис. 1). Исходя из этого, в дальнейшем авторы ограничились анализом вкладов в скорость роста газогидратной корки диффузионного движения молекул газа к фронту гидратообразования и фазового перехода вода (лед) → гидрат.

Для оценки коэффициента диффузии  $D$  молекул фреона-12 через корку гидрата воспользуемся соотношением Гройсмана для скорости движения фронта гидратообразования в газогидратных частицах сферической формы (радиальной скорости роста гидрата  $v$ ) [Гройсман, 1985]:

$$v = \frac{(1 - X_f) r_0}{(r_0 - h) X_f h} D.$$

Здесь  $r_0 = d/2$ ;  $X_f = M_h / (M_h + nM_w)$ , где  $n = 17$  – гидратное число;  $M_h = 120.9 \cdot 10^{-3}$  кг/моль,  $M_w = 18 \cdot 10^{-3}$  кг/моль – молярная масса фреона-12 и воды соответственно. Отсюда с учетом приведен-



**Рис. 7. Изменение радиальной скорости роста корки гидрата ( $v$ ) при увеличении ее толщины ( $h$ ) в случае гидратообразования из воды (1) и льда (2).**

ных числовых значений получаем искомое выражение для коэффициента диффузии:

$$D = (1 - 2h/d)hv / 2.53. \quad (2)$$

Результаты расчетов  $D$  по формуле (2), выполненные на основе данных рис. 7, показывают уменьшение коэффициента диффузии с ростом толщины газогидратной корки и его зависимость от фазового состояния не перешедшей в гидрат воды. Так, при изменении толщины корки гидрата от 30 до 60 мкм коэффициент диффузии уменьшается от  $4.4 \cdot 10^{-14}$  до  $0.4 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с при наличии в образце гидрата воды, а при наличии льда он уменьшается от  $0.5 \cdot 10^{-14}$  до  $0.1 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с.

Зависимость диффузионных свойств корки гидрата от ее толщины и от фазового состояния не перешедшей в гидрат воды указывает на ее неоднородность. Учитывая наличие пористой структуры у гидрата фреона-12, образованного, так же как и в нашей работе, на основе мелкодисперсного льда [Власов и др., 2011б], логично предположить, что неоднородность корки гидрата в нашем случае связана с наличием в ней не перешедших в гидрат воды или льда в зависимости от температуры образца. Отметим, что о неравномерном гидратообразовании в частицах льда ранее сообщалось в работе [Kawamura et al., 2002]. Авторы этой работы динамику изменений спектров комбинационного рассеяния (КР) в процессе роста гидрата СО<sub>2</sub> объяснили наличием включений льда в корке гидрата. Принимая во внимание неоднородность корки гидрата фреона-12, приведенные выше коэффициенты диффузии следует трактовать как эффективные коэффициенты диффузии.

Очевидно, что с течением времени поры зарастают, включения воды и льда превращаются в гидрат. В итоге газогидратная корка становится более однородной. Поэтому вполне закономерно, что увеличение толщины газогидратной корки приводит к уменьшению и сближению рассматриваемых скоростей ее роста (см. рис. 7). Это, в свою очередь, свидетельствует о сближении соответствующих эффективных коэффициентов диффузии, которые по мере достижения максимальной толщины корки гидрата приближаются к коэффициенту диффузии молекул фреона-12 в исследуемом газогидрате. По нашим оценкам, его значение составляет  $\sim 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с в интервале температур 263–276 К и давлении 150 кПа.

Маловероятно, что скорости фазовых переходов вода → гидрат и лед → гидрат существенно влияют на наблюдаемое на рис. 7 различие скоростей роста газогидратной корки. Чтобы убедиться в этом, оценим вначале характерные времена формирования элементарных ячеек гидрата из воды  $t_w = a/v_w$  и льда  $t_i = a/v_i$ . Здесь  $a = 1.73$  нм – характерный размер элементарной ячейки газогидрата структуры КС-II [Бык и др., 1980];  $v_w, v_i$  – скоро-

сти линейного роста элементарной ячейки гидрата из воды и льда в направлении движения фронта гидратообразования. Так как для фреона-12 значения скоростей  $v_w$  и  $v_i$  неизвестны, то для оценки времен  $t_w$  и  $t_i$  воспользуемся значениями скоростей роста гидрата из воды  $v_{0w}$  и льда  $v_{0i}$  при отсутствии корки гидрата ( $h = 0$ ). Очевидно, что в реальности  $v_w \geq v_{0w}$  и  $v_i \geq v_{0i}$ .

Для нахождения  $v_{0w}$  и  $v_{0i}$  аппроксимируем представленные на рис. 7 зависимости  $v(h)$  полиномами  $n$ -й степени с максимальной величиной достоверности аппроксимации  $R^2$ . В итоге получаем, что  $v_{0w} = 321$  нм/с ( $n = 4, R^2 = 0.994$ ), а  $v_{0i} = 5$  нм/с ( $n = 4, R^2 = 0.985$ ). Отсюда следует, что при реализуемых в эксперименте термодинамических условиях элементарная ячейка гидрата фреона-12 формируется из воды в 64 раза быстрее, чем из льда:  $t_w = 5.4$  мс и  $t_i = 346$  мс. Это качественно соответствует результатам работы [Melnikov et al., 2010], где при прочих равных условиях фронт гидратообразования пропана, образующего так же, как и фреон-12, гидрат структуры КС-II, двигался по поверхности воды на порядок быстрее, чем по поверхности льда.

Для сопоставления вкладов рассмотренных механизмов в скорость роста газогидратной корки можно оценить соответствующие времена диффузии молекул фреона-12 через корку гидрата толщиной  $h$  по формуле  $t_d = h^2/D$  и сравнить их с  $t_w$  и  $t_i$ . Расчеты показывают, что при наличии в образце не перешедшей в гидрат воды значение  $t_d$  составляет  $\sim 2 \cdot 10^4$  с при толщине  $h = 30$  мкм и возрастает до  $\sim 9 \cdot 10^5$  с при  $h = 60$  мкм, что значительно больше времени  $t_w$ . Выполнение условия  $t_d \gg t_w$  при фиксируемых в эксперименте величинах  $h \geq 30$  мкм означает, что в данном случае рост газогидратной корки лимитируется диффузией молекул фреона-12 к фронту гидратообразования. В свою очередь, при наличии в образце не перешедшего в гидрат льда лимитирующая роль диффузионных процессов проявляется при фиксируемых в эксперименте толщинах  $h \geq 15$  мкм. Следует отметить, что в реальности, если исходить из полученных оценок времени  $t_w, t_i$  и  $t_d$ , диффузионные процессы играют основополагающую роль в формировании газогидратной корки при значительно меньших, чем указано выше, размерах. Вероятнее всего, скорость формирования элементарной ячейки газогидрата будет заметно влиять на процесс гидратообразования при возникновении газогидратной корки и на начальном этапе ее роста.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При получении газогидратных частиц на основе гранул льда с течением времени рост гидрата замедляется, что связано с экранирующим действием газогидратной корки, образованной на их поверхности. В данном случае для инициализации и

дальнейшего роста гидрата дает положительный эффект процедура термоциклирования образца с обязательной реализацией стадий образования и плавления льда.

Использование в ДТА-экспериментах простейшей модельной газогидратной системы уменьшило количество неконтролируемых факторов, влияющих на кинетику роста газогидрата, и дало возможность установить основные механизмы, влияющие на процесс гидратообразования при нахождении воды в различных агрегатных состояниях. Установлено следующее.

1. При термоциклировании образца гидрат фреона-12 активнее растет из воды, чем из льда, как при наличии, так и при отсутствии корки гидрата, поскольку:

а) эффективный коэффициент диффузии молекул фреона-12 через корку гидрата при наличии в ней включений воды более чем на порядок превышает эффективный коэффициент диффузии при наличии в ней включений льда;

б) для газогидрата фреона-12 скорость фазового перехода вода–гидрат более чем в 60 раз превышает скорость фазового перехода лед–гидрат.

2. При фиксируемых в ДТА-экспериментах толщинах корки гидрата  $h \geq 15$  мкм (для льда) и  $h \geq 30$  мкм (для воды) скорость роста гидрата лимитируется диффузией молекул газа к фронту гидратообразования.

3. Газогидратная корка не является однородной по своему составу: в зависимости от температуры образца в ней имеются включения не перешедшей в гидрат воды или льда, которые с течением времени превращаются в гидрат.

4. Значение коэффициента диффузии молекул гидратообразующего газа в газогидрате фреона-12 составляет  $\sim 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с в интервале температур 263–276 К при давлении 150 кПа.

Для повышения эффективности гидратообразования и оптимизации процесса термоциклирования образца следует уменьшить время нахождения не перешедшей в гидрат воды в твердой фазе наряду с уменьшением размера газогидратных частиц.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ФНИ государственных академий наук на 2013–2017 гг. (приоритетное направление VIII.77.2.) и Совета по грантам Президента РФ (ИШ-9880.2016.5).*

## Литература

- Бык С.Ш.** Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. М., Химия, 1980, 296 с.  
 Byk, S.Sh., Makogon, Yu.F., Fomina, V.I., 1980. Gas Hydrates. Khimiya, Moscow, 296 p. (in Russian)
- Власов В.А., Заводовский А.Г., Нестеров А.Н. и др.** Гидратообразование при термоциклировании образцов дис-

персного льда по данным метода ядерного магнитного резонанса // Вестн. Тюм. гос. ун-та, 2011а, № 7, с. 73–81.

Vlasov, V.A., Zavadovsky, A.G., Nesterov, A.G., et al., 2011a. Hydrate formation in thermal cycling of disperse ice samples by the nuclear magnetic resonance method. Bulletin of Tyumen State University, No. 7, 73–81.

**Власов В.А., Заводовский А.Г., Мадьгулов М.Ш. и др.** Исследование импульсным методом ЯМР метастабильной воды, образованной при диссоциации фреонгидрата-12 в области отрицательных температур // Материалы Четвертой конф. геокриологов России (Москва, 7–9 июня 2011 г.). М., Унив. кн., 2011б, т. 1, с. 5–7.

Vlasov, V.A., Zavadovsky, A.G., Madygulov, M.Sh., et al., 2011b. A study of metastable water formed at negative temperatures in dissociation of Freon 12 hydrate with the pulse NMR method, in: Proceedings of the Fourth Russian Geocryologists' Conference (Moscow, June 7–9, 2011). Univesritetskaya Kniga, Moscow, vol. 1, p. 5–7.

**Гройсман А.Г.** Теплофизические свойства газовых гидратов / А.Г. Гройсман. Новосибирск, Наука, 1985, 94 с.

Groisman, A.G., 1985. Thermophysical Characteristics of Gas Hydrates. Nauka, Novosibirsk, 94 p. (in Russian)

**Заводовский А.Г., Мадьгулов М.Ш., Нестеров А.Н. и др.** Рост газовых гидратов в эмульсии вода/масло по данным метода дифференциального термического анализа // Изв. вузов. Нефть и газ, 2014, № 2, с. 82–88.

Zavadovsky, A.G., Madygulov, M.Sh., Nesterov, A.N., et al., 2014. Growth of gas hydrates in water/oil emulsion according to differential thermal analysis data. Izvestiya vuzov, oil and gas, No. 2, 82–88.

**Кисилев А.А., Решетников А.И.** Метан в Российской Арктике: результаты наблюдений и расчетов // Пробл. Арктики и Антарктики, 2013, № 2 (96), с. 5–15.

Kisilev, A.A., Reshetnikov, A.I., 2013. Methane in Russian Arctic: the results of observations and calculations. Problems of Arctic and Antarctic, No. 2 (96), 5–15.

**Левин И.В., Глазков О.В., Полтавский Д.А.** Оценка граничных условий применимости технологий транспорта нефтяного газа в виде гидратов на нефтегазовых месторождениях в условиях многолетнемерзлых пород // Нефть. хозяйство, 2011, № 3, с. 66–69.

Levin, I.V., Glazkov, O.V., Poltavsky, D.A., 2011. Evaluation of the boundary conditions of applicability of oil gas transport technologies as hydrates in oil and gas fields under permafrost conditions. Neftyanoye Khozyaistvo, No. 3, 66–69.

**Мельников В.П., Дроздов Д.С., Малкова Г.В.** Климатические и криогенные факторы обустройства северных территорий // Изв. вузов. Геология и разведка, 2009, № 6, с. 78–86.

Melnikov, V.P., Drozdov, D.S., Malkova, G.V., 2009. Climatic and cryogenic factors of development of northern territories. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy, geology and survey, No. 6, 78–86.

**Чувиллин Е.М., Гурьева О.М.** Экспериментальное изучение образования гидратов CO<sub>2</sub> в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли, 2009, т. XIII, № 3, с. 70–79.

Chuvililn, E.M., Guryeva, O.M., 2009. Experimental investigation of CO<sub>2</sub> gas hydrate formation in porous media of frozen and freezing sediments. Earth's Cryosphere, XIII (3), 70–79. (in Russian)

**Якушев В.С.** Современное состояние газогидратных технологий / В.С. Якушев, В.Г. Квон, Ю.А. Герасимов, В.А. Истомин. М., ООО "ИРЦ Газпром", 2008, 88 с.

Yakushev, V.S., Kvon, V.G., Gerasimov, Yu.A., Istomin, Yu.A., 2008. Current Situation in Gas Hydrate Technologies. Gazpprom information and advertising center, Moscow, 88 p. (in Russian)

- Chuvilin, E.M., Perlova, E.V., Makhonina, N.A., et al.** Phase transition of water in gas-saturated sediments // Russian Geology and Geophys., 2002, vol. 43, No. 7, p. 689–697.
- Dawe, R.A., Thomas, S., Kromah, M.** Hydrate technology for transporting natural gas // Eng. J. Univ. of Qatar, 2003, vol. 16, p. 11–18.
- Gudmundson, J.S., Andersson, V., Levik, O.I., et al.** Hydrate technology for capturing stranded gas // Ann. N.Y. Acad. Sci., 2000, vol. 912, p. 403–410.
- Kawamura, T., Komai, T., Yamamoto, Y., et al.** Growth kinetics of CO<sub>2</sub> hydrate just below melting point of ice // J. Crystal Growth, 2002, vol. 234, p. 220–226.
- Kuhs, W.F., Staykova, D.K., Salamatin A.N.** Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders // J. Phys. Chemistry B, 2006, vol. 110, No. 26, p. 13283–13295.
- Melnikov, V.P., Nesterov, A.N., Reshetnikov, A.M., et al.** Stability and growth of gas hydrates below the ice-hydrate–gas equilibrium line on the P–T phase diagram // Chemical Eng. Sci., 2010, vol. 65, No. 2, p. 906–914.
- Rivera, J.J., Janda, K.C.** Ice particle size and temperature dependence of the kinetics of propane clathrate hydrate formation // J. Phys. Chemistry C, 2012, vol. 116, p. 19062–19072.
- Sloan, E.D., Koh, C.A.** Clathrate Hydrates of Natural Gases. 3rd ed. N.Y.; Marcel Dekker, 2008, 761 p.
- Uchida, T., Kishi, D., Shiga, T., et al.** Sintering process observation on gas hydrates under hydrate-stable and self-preservation condition // J. Chem. and Eng. Data, 2015, vol. 60, No. 2, p. 284–292.
- Wright, J.E., Chuvilin, E.M., Dallimore, S.R., et al.** Methane hydrate formation and dissociation in fine sands at temperatures near 0 °C // Proc. of the 7th Intern. Permafrost Conf. Yellowknife. Canada, Collection Nordicana, 1998, No. 55, p. 1147–1153.

*Поступила в редакцию  
27 ноября 2015 г.*