

УДК 532.529:532.73-1

DOI 10.17223/19988621/48/10

**В.Ш. Шагапов, А.С. Чиглинцева, Г.Р. Рафикова****О КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЯ  
ДИФФУЗИИ ГАЗА В ГИДРАТНОМ СЛОЕ<sup>1</sup>**

Решена задача об образовании гидратного слоя в сферической частице, ядро которой состоит из фазы воды (или льда), в диффузионном режиме, который предполагает диффузию подвижного газа в слое гидрата метана, образующегося на границе контакта газ–лед (или вода). Выявлена динамика роста гидратного слоя в сферической частице в зависимости от плотности насыщения подвижного газа. Показано, что в достаточно широких пределах растворимости газа в составе гидрата, зависящей от давления, численное решение уравнения диффузии достаточно хорошо совпадает с его аналитическим решением. Это позволяет описать интенсивность гидратообразования, используя квазистационарное решение уравнения диффузии газа в гидратном слое к границе контакта гидрат–лед (или вода).

**Ключевые слова:** *диффузия газа, плотность насыщения, безразмерные параметры, гидратный слой, метод ловли фронта.*

На сегодняшний день большое внимание исследователей приковано к газовым гидратам, рассматриваемых, с одной стороны, как источник энергетического сырья, хранящего в себе большие объемы углеводородных газов, а с другой – как хранилище, в котором может быть законсервирован газ. Так, например, в одном кубическом метре газового гидрата содержится до  $170 \text{ м}^3$  метана и  $0.8 \text{ м}^3$  пресной воды.

Большинство исследователей отмечают, что технологии хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии позволяют утилизировать попутный и нефтяной газ непосредственно на промыслах, а также хранить и транспортировать радиоактивные и парниковые газы, обеспечить беструбную газификацию, увеличить концентрацию хранения газа и его компактность [1–3]. Авторами [2] предложен метод возможности создания подземного хранилища природного газа в гидратном состоянии в подмерзлотных водоносных горизонтах. Построена [4] математическая модель нагнетания холодного газа в пласт, в исходном состоянии насыщенный снегом и газом, сопровождаемого гидратообразованием. Получено условие, при котором существует максимальный нагрев системы «газ + снег + гидрат», обеспечивающий полный переход снега в гидратное состояние. Таким образом, в естественных условиях, например в подземных залежах, можно создать хранилища, в которых будет законсервирован газ достаточно больших объемов, чем в резервуарах с «чистым» газом.

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 [5–7]. Согласно лабораторным экспериментам, установлено, что образование гидрата метана и диоксида

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

углерода из полидисперсного порошка ледяных сферических частиц при отрицательных температурах происходит в две стадии: зарождение и рост гидратных пятен на поверхности ледяных частиц и затем последующий рост гидратной оболочки, лимитирующейся диффузией газа через гидратный слой к ледяному ядру [8–10]. Авторами [8–10] экспериментально установлено, что основным механизмом образования гидрата при отрицательной температуре является диффузия газа через образующийся гидратный слой к границе контакта лед – гидрат. Диффузионная теория образования пористого газового гидрата из ледяного порошка описана в работах [11–13]. Из сравнения экспериментальных и расчетных данных оценены эмпирические параметры теоретической модели, которые отвечают за диффузионную кинетику процесса образования гидрата метана. Имеющиеся экспериментальные данные показывают возможность образования гидратной корки на поверхности всплывающих газовых пузырьков на больших глубинах в области высокого гидростатического давления, которое может приводить к значительному росту времени растворения газа в морской воде при их всплытии [14].

Таким образом, анализ исследований показал, что картины процесса образования гидратного слоя весьма разнообразны. В одних экспериментах наблюдается быстрый рост, в других – достаточно медленный темп роста гидратного слоя. Все это объясняется тем, что интенсивность его образования зависит от различных факторов: начальных условий всплытия пузырьков, качества и состояния воды, «чистоты» гидратообразующего газа, от содержания в них примесных частиц, солей, спиртов, капиллярных добавок, а также от воздействия различными физическими полями (магнитные поля, ударные волны, например), различных методов перемешивания гидратообразующих веществ и организации отвода тепла. Таким образом, возможные различные лимитирующие механизмы, которые определяют интенсивность роста гидратного слоя при контакте газа и воды (или льда) при определенных термобарических условиях. Здесь следует отметить, что большинство рассмотренных моделей содержат ряд эмпирических параметров, отвечающих за кинетику гидратообразования, которые вообще говоря, неизвестны и требуют определения.

Помимо экспериментального изучения данных процессов необходимо отметить серию работ [15–19], в которых построены математические модели процесса образования гидрата с использованием диффузионной кинетики, предполагающей диффузию газа через образующийся гидратный слой к границе контакта вода – гидрат и газ – гидрат. В этих работах было получено и использовано квазистационарное решение уравнения диффузии газа в слое гидрата, для определения интенсивности образования гидрата. Здесь следует отметить, что принятая в работах схема гидратообразования позволяет описать процесс перехода воды и газа в гидратное состояние введением лишь одного эмпирического параметра, имеющего размерность коэффициента диффузии. В работе [19] проведено теоретическое исследование процесса вытеснения метана из газогидратного пласта путем закачки углекислого газа в пласт, с последующим замещением метана из состава гидрата двуокисью углерода. Рассмотрен случай, когда интенсивность образования гидрата диоксида углерода лимитируется диффузией углекислого газа через образовавшийся гидратный слой между потоком газовой смеси и гидратом метана. Исследована динамика основных параметров процесса и расходов закачиваемого и выходящего углекислого газа и добываемого метана.

Причем такая кинетика в плане описания качественной и количественной картины процесса образования гидрата неплохо согласуется с опытными данными и

теоретическими расчетами по описанным моделям в работах [8–10, 14] и исчерпывает множество заранее неизвестных эмпирических параметров, которые требуют определения.

Целью данной работы является изучение динамики роста гидратного слоя на границе контакта газ – вода (или лед) в сферической частице с использованием диффузионной кинетики, а также сравнение численного решения уравнения диффузии с его аналитическим решением.

### Постановка задачи и основные уравнения

Рассмотрим одиночную гидратную сферическую частицу с внешним радиусом  $a$ , ядро которой состоит из водной (или ледяной) фазы с радиусом  $a_s$ , находящейся в газовой фазе, схема которой показана на рис. 1.

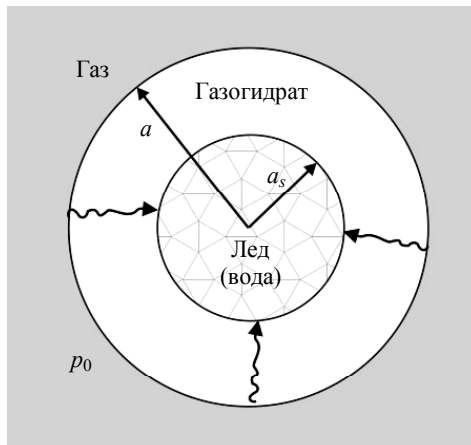


Рис. 1. Схема образования гидратной частицы  
Fig. 1. Scheme of the hydrate particle formation

Полагаем, что скорость образования гидрата лимитируется диффузией газа через образовавшийся гидратный слой к границе контакта гидрат – вода (или лед). Газ, находящийся в составе гидрата с массовой концентрацией  $G$ , будем называть неподвижным. Газ со средней плотностью  $\rho'_g$  в гидрате будем называть диффундирующим газом.

В общем случае, для процесса переноса подвижного газа через гидратный слой, с внешним радиусом  $a$  и внутренним радиусом  $a_s$ , запишем уравнение диффузии [20]

$$\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = \frac{D_g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right) \quad (a_s < r < a), \quad (1)$$

где  $D_g$  – коэффициент диффузии газа через гидратную корку.

Квазистационарное решение уравнения диффузии, полагая, что  $\partial \rho'_g / \partial t = 0$ , при следующих граничных условиях:

$$\rho'_g = \rho_{g(s)}, \quad r = a; \quad \rho'_g = 0, \quad r = a_s \quad (2)$$

имеет вид

$$\rho'_g = \frac{\rho_{g(s)}(r - a_s)}{r \left(1 - \frac{a_s}{a}\right)}, \quad (3)$$

где  $\rho_{g(s)}$  – плотность насыщения подвижного газа в составе гидрата. Здесь первое условие в выражении (2) означает, что вблизи внутренней границы гидратного слоя реализуется некоторое насыщение гидрата газом со значением плотности  $\rho_{g(s)}$ , второе условие означает мгновенный переход подвижного газа в состав гидрата при достижении границы контакта с фазой воды (или льда).

Величина  $\rho_{g(s)}$  в формуле (3) по аналогии с законом Генри [21] может быть задана пропорционально давлению или плотности газа в ядре частицы как

$$\rho_{g(s)} = R_{g(s)} p_g. \quad (4)$$

Запишем выражение для потока массы газа к поверхности контакта между водой (или льдом) и гидратом, отнесенного на единицу площади водного (или ледяного) сферического шарика [22]

$$j_g = -D_g \left( \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right)_{a_s}. \quad (5)$$

Подставляя в (5) решение (3), получим выражение для интенсивности потребления газа идущего на образование гидрата, отнесенное на единицу площади водного (или ледяного) ядра:

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

Уравнение для изменения радиуса водного (или ледяного) ядра  $a_s$  гидратной частицы запишем в виде

$$\frac{\partial a_s}{\partial t} = \frac{j_g}{\rho_h G}. \quad (6)$$

Подставляя выражение (5) в (6), получим

$$\frac{\partial a_s}{\partial t} = -\frac{D_g}{\rho_h G} \left( \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right)_{a_s}. \quad (7)$$

Введем следующие безразмерные параметры для концентрации растворенного газа в слое гидрата, времени и координаты границы образования гидрата:

$$k_g = \frac{\rho'_g}{\rho_{g(s)}}, \quad \tau = \frac{t}{a^2/D_g}, \quad R = \frac{r}{a}, \quad A_s = \frac{a_s}{a}. \quad (8)$$

Тогда уравнения (1), (7) и граничные условия (2) соответственно примут вид

$$\frac{\partial k_g}{\partial \tau} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial k_g}{\partial R} \right), \quad 0 < R < 1; \quad (9)$$

$$\frac{\partial A_s}{\partial \tau} = -\tilde{\rho} \left( \frac{\partial k_g}{\partial R} \right)_{A_s}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho_{g(s)}}{\rho_h G}, \quad (10)$$

$$k_g = 0, R = A_s; \quad k_g = 1, R = 1.$$

Квазистационарное решение  $\partial K_g / \partial \tau = 0$  уравнения диффузии (9) в безразмерных переменных примет вид

$$k_g = \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{A_s} \right) \frac{1}{\left( 1 - \frac{1}{A_s} \right)}.$$

Тогда уравнение (10) запишется как

$$\frac{dA_s}{d\tau} = \frac{\tilde{\rho}}{A_s^2 \left( 1 - \frac{1}{A_s} \right)}. \quad (11)$$

Из аналитического решения уравнения (11) получим время полного перехода воды (или льда) ( $A_s = 0$ ) в гидратное состояние

$$\tau = \frac{1}{6\tilde{\rho}}. \quad (12)$$

### Численный анализ

Полученные уравнения будем решать методом ловли фронта в узел пространственной сетки [23]. Для этого введем равномерную пространственную сетку  $R_i = (i-1)h$ ,  $i = 1, \dots, N$  с шагом  $h = 1/(N-1)$  по координате и неравномерную временную сетку  $\tau_{n+1} = \tau_n + \Delta\tau_{n+1}$ ,  $n \geq 0$  с шагом  $\Delta\tau_{n+1} > 0$ . Шаг по времени  $\Delta\tau_{n+1}$  выбирается таким образом, чтобы за промежуток времени (от  $\tau_n$  до  $\tau_{n+1}$ ) граница контакта газ–вода (или лед), на которой происходит образование гидрата, сдвинулась ровно на один шаг по пространственной сетки, то есть

$$\frac{dA_s}{d\tau} \approx \frac{h}{\Delta\tau}. \quad (13)$$

Для записи уравнения (9) в сферических координатах в конечно-разностном виде воспользуемся неявной четырехточечной схемой:

$$\frac{k_{gi}^{n+1} - k_{gi}^n}{\Delta\tau_{i+1}} = \frac{1}{R_i^2 h^2} \left[ R_{i+\frac{1}{2}}^2 k_{gi+1}^{n+1} - \left( R_{i+\frac{1}{2}}^2 + R_{i-\frac{1}{2}}^2 \right) k_{gi}^{n+1} + R_{i-\frac{1}{2}}^2 k_{gi-1}^{n+1} \right], \quad (14)$$

где  $R_{i+\frac{1}{2}} = \frac{R_{i+1} + R_i}{h}$ ,  $R_{i-\frac{1}{2}} = \frac{R_i + R_{i-1}}{h}$ .

Полученная система сводится к следующему общему виду:

$$A_i k_{gi+1}^{n+1} - B_i k_{gi}^{n+1} + C_i k_{gi-1}^{n+1} = F_i, \quad (15)$$

где  $A_i = \frac{R_{i+1/2}^2}{R_i^2 h^2}$ ,  $B_i = \frac{R_{i+1/2}^2 + R_{i-1/2}^2}{R_i^2 h^2} + \frac{1}{\Delta\tau_{i+1}}$ ,  $C_i = \frac{R_{i-1/2}^2}{R_i^2 h^2}$ ,  $F_i = -\frac{k_{gi}^n}{\Delta\tau_{i+1}}$ .

Решение системы уравнений (15) осуществляется методом прогонки:

$$k_{gi}^{n+1} = \alpha_i k_{gi+1}^{n+1} + \beta_i,$$

где прогоночные коэффициенты вычисляются согласно следующим выражениям:

$$\alpha_i = A_i / (B_i - C_i \alpha_{i-1}), \quad \beta_i = (C_i \beta_{i-1} - F_i) / (B_i - C_i \alpha_{i-1}).$$

Шаг по времени  $\Delta\tau_{n+1}$  вычисляется согласно условию (13):

$$\Delta\tau_{n+1} = \frac{\rho_h G h^2}{\rho_{g(s)} (k_{gi}^n - k_{gi-1}^n)}.$$

Процесс итераций для полей концентраций на каждом временном слое осуществляется до достижения заданной точности, затем переход осуществляется на следующий временной слой.

### Результаты расчетов

В качестве газа рассматривался метан, с массовой концентрацией  $G = 0.12$  в составе гидрата. Плотность насыщения подвижного газа в составе гидрата  $\rho_{g(s)}$ , согласно выражению (4), принималась равной  $4 \text{ кг/м}^3$ , которая соответствует давлению 10 МПа.

На рис. 2 представлена эволюция полей концентрации диффундирующего газа через гидратный слой, возникающий на границе контакта газ–вода (или лед). Числа на кривых соответствуют безразмерному времени  $\tilde{t}$ . Из графика видно, что наиболее интенсивное образование гидратного слоя происходит на начальном временном этапе, в дальнейшем процесс несколько замедляется.

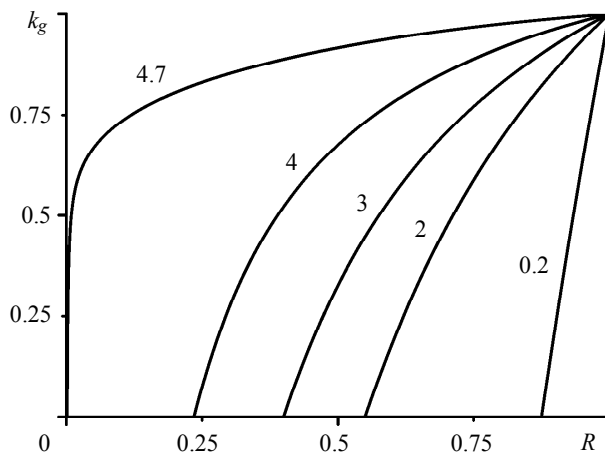
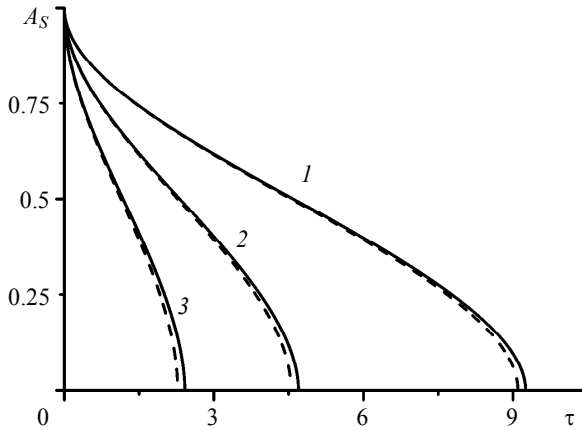


Рис. 2. Эволюция полей концентраций подвижного газа в гидратном слое  
Fig. 2. Evolution of diffusing gas concentration fields in a hydrate layer

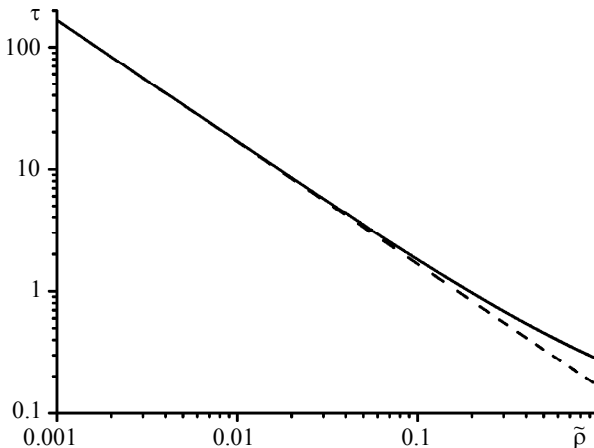
На рис. 3 линиями 1, 2 и 3 представлена динамика движения границы  $A_S$ , на которой происходит образование гидрата, от безразмерного времени  $\tilde{t}$  при различных значениях плотности насыщения газа  $\rho_{g(s)} = 2, 4$  и  $8 \text{ кг/м}^3$ . Здесь и далее сплошная линия соответствует численному решению уравнения диффузии, штриховая – квазистационарному. Видно, что при различных значениях  $\rho_{g(s)}$  оба решения уравнения диффузии подвижного газа в слое гидрата неплохо согласуются между собой.



**Рис. 3.** Динамика движения границы образования гидрата  $A_s$  от безразмерного времени  $\tilde{t}$  при различной плотности насыщения диффундирующего газа (кр. 1 –  $\rho_{g(s)}$ , кг/м<sup>3</sup> = 2, кр. 2 – 4, кр. 3 – 8)

**Fig. 3.** Dynamics of the movement of hydrate formation boundary as a function of dimensionless time  $\tilde{t}$  at various saturation density of the diffusing gas ( $\rho_{g(s)}$  [kg/m<sup>3</sup>] = (1) 2, (2) 4, and (3) 8)

Зависимость безразмерного времени полного перехода воды (или льда) в состав гидрата от параметра  $\tilde{\rho}$  приведена на рис. 4. Видно, что численное решение уравнения диффузии достаточно хорошо согласуется с его аналитическим решением в широком диапазоне значений параметра  $\tilde{\rho}$ , который зависит от плотности насыщения газа.



**Рис. 4.** Зависимость времени полного перехода воды (или льда) в состав гидрата от параметра  $\tilde{\rho}$

**Fig. 4.** The time of water (or ice) total transition into the hydrate structure as a function of parameter  $\tilde{\rho}$

### Заключение

Исследована динамика роста гидратного слоя в зависимости от плотности насыщения диффундирующего газа в сферической частице, ядро которой состоит из фазы воды (или льда). Показано, что в достаточно широких пределах плотности насыщения подвижного газа, зависящей от текущего давления, аналитическое решение уравнение диффузии достаточно хорошо совпадает с его численным решением. Поэтому, квазистационарное решение уравнения диффузии позволяет описать процесс образования гидратного слоя, образующегося на границе контакта газ–снег (или вода).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарев Э.А., Рожин И.И., Попов В.В., Аргунова К.К. Оценка возможности подземного хранения гидратов природного газа в зоне многолетней мерзлоты // Криосфера Земли. 2015. Т. XIX. № 4. С. 64–74.
2. Дучков А.Д., Соколова Л.С., Аюнов Д.Е., Пермьяков М.Е. Оценка возможности захоронения углекислого газа в крио-литозоне Западной Сибири // Криосфера Земли. 2009. Т. XIII. № 4. С. 62–68.
3. Шагапов В.Ш., Мусакаев Н.Г. Динамика образования и разложения гидратов в системах добычи, транспортировки и хранения газа. М.: Наука, 2016. 240 с.
4. Шагапов В.Ш., Чиглицева А.С., Русинов А.А. Задача о нагнетании холодного газа в пласт насыщенный снегом и газом, сопровождаемое гидратообразованием // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2016. № 3(41). С. 98–106. DOI 10.17223/19988621/41/10.
5. Чувилин Е.М., Козлова Е.В. Исследования формирования мерзлых гидратосодержащих пород // Криосфера Земли. 2005. № 1. С. 73–80.
6. Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane saturated sediments // Proc. 8th International Conference on Permafrost. 2003. P. 145–150.
7. Чувилин Е.М., Гурьева О.М. Экспериментальное изучение образования гидратов CO<sub>2</sub> в поровом пространстве промерзающих и мерзлых пород // Криосфера Земли. 2009. Т. 13. № 3. С. 70–79.
8. Staykova D.K., Hansen T., Salamatin A.N., Kuhs W.F. Kinetic diffraction experiments on the formation of porous gas hydrates // Proc. Fourth International Conference on Gas Hydrates. Yokohama, May 19–23, 2002. P. 537–542.
9. Kuhs W.F., Staykova D.K., Salamatin A.N. Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. No. 26. P. 13283–13295. DOI: 10.1021/jp061060f.
10. Falenty A., Salamatin A. N., Kuhs W. F. Kinetics of CO<sub>2</sub>-Hydrate Formation from Ice Powders: Data Summary and Modeling Extended to Low Temperatures // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 8443–8457. DOI: 10.1021/jp310972b.
11. Власов В.А. Диффузионно-феноменологическая теория образования газового гидрата из ледяного порошка // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46. № 6. С. 612–619. DOI: 10.1134/S0040579512060243.
12. Xiaoping Wang, Arthur J. Schultz, and Yuval Halpern Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. No. 32. P. 7304–7309. DOI: 10.1021/jp025550t.
13. Liu W., Li Q., Song Y., et al. Diffusion theory of formation of gas hydrate, from ice powder without melting // Energy Procedia. 2014. V. 61. P. 513–522.
14. McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? // J. Geophysical Research. 2006. V. 111. P. 382–386. DOI: 10.1029/2005JC003183.
15. Гумеров Н.А. Автомодельный рост слоя газового гидрата, разделяющего газ и жидкость // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1992. № 5. С. 78–85.



16. Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Кунсбаева Г.А. Теоретические основы процесса нагнетания газа и капель воды в трубчатый реактор в условиях гидратообразования // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2015. № 5(81). С. 36–44.
17. Шагапов В.Ш., Чиглинцева А.С., Русинов А.А. О механизмах роста гидратной оболочки на поверхности всплывающих газовых пузырьков // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2015. № 3(35). С. 73–86. DOI: 10.17223/19988621/35/10.
18. Шагапов В.Ш., Рафикова Г.Р., Хасанов М.К. К теории образования газогидрата в частично водонасыщенной пористой среде при нагнетании метана // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 6. С. 911–920. DOI: 10.7868/S004036441606017X.
19. Шагапов В.Ш., Хасанов М.К., Рафикова Г.Р. Вытеснение метана из газогидратного пласта при закачке диоксида углерода // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2016. № 6(44). С. 104–116. DOI: 10.17223/19988621/44/9.
20. Рудобабаита С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М.: КолосС, 2009. 478 с.
21. Намют А.Ю. Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1981. 167 с.
22. Нигматуллин Р.И. Динамика многофазных сред: в 2 ч. М.: Наука, 1987.
23. Кузнецов Г.В., Шеремет М.А. Разностные методы решения задач теплопроводности: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2007. 172 с.

Статья поступила 30.12.2016 г.

Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Rafikova G.R. ON QUASISTATIONARY SOLUTION OF THE EQUATION OF GAS DIFFUSION IN HYDRATE LAYER. *Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 48. pp. 107–117

DOI 10.17223/19988621/48/10

In this paper, the problem of hydrate layer formation in a spherical particle whose core consists of the water (or ice) phase in a diffusion mode that involves the mobile gas diffusion in the bed of methane hydrate formed at the interface between gas and ice (or water) is solved. A quasistationary solution of the gas diffusion equation is obtained. The time of total water (or ice) transition in the hydrate state is determined. Distributions of diffusing gas concentration fields by coordinate passing through the hydrate layer, which arises on the gas–water (or ice) interface, are obtained. The growth dynamics of the hydrate layer in a spherical particle in relation to the saturation density of mobile gas is revealed. It is established that an increase in saturation density of the diffusing gas by four times leads to a decrease in dimensionless time of total water (or ice) transition in the hydrate state by three times. It is shown that in rather wide limits of the solubility of gas as a part of hydrate depending on the pressure, the numerical solution of the diffusion equation coincides well with its analytical solution.

Keywords: gas diffusion, saturation density, dimensionless parameters, hydrate layer, front-tracking method.

*SHAGAPOV Vladislav Shaikhulagzamovich* (Doctor of Physics and Mathematics, Institute of Mechanics and Engineering, Kazan Science Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation; Institute of Mechanics of Ufa Branch, RAS, Ufa, Russian Federation)  
E-mail: shagapov@rambler.ru

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

*RAFIKOVA Guzal Rinatovna* (Candidate of Physics and Mathematics, Institute of Mechanics, Ufa Science Center, RAS, Ufa, Russian Federation)  
E-mail: rafikova\_guzal@mail.ru

## REFERENCES

1. Bondarev E.A., Rozhin I.I., Popov V.V., Argunova K.K. (2015) Otsenka vozmozhnosti podzemnogo khraneniya gidratov prirodnoy gaza v zone mnogoletney merzloty [Assessment of possibility of natural gas hydrates underground storage in permafrost regions]. *Kriosfera Zemli – Earth Cryosphere*. XIX(4). pp. 64–74.
2. Duchkov A.D., Sokolova L.S., Ayunov D.E., Permyakov M.E. (2009) Otsenka vozmozhnosti zakhoroneniya uglekislogo gaza v krio-litozone Zapadnoy Sibiri [Assesment of potential of west siberian permafrost for the carbon dioxide storage]. *Kriosfera Zemli – Earth Cryosphere*. XIII(4). pp. 62–68.
3. Shagapov V.Sh., Musakaev N.G. (2016) Dinamika obrazovaniya i razlozheniya gidratov v sistemakh dobychi, transportirovki i khraneniya gaza [Dynamics of formation and decomposition of the hydrates in the systems of production, transportation, and storage of the gas]. Moscow: Nauka.
4. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Rusinov A.A. (2016) Zadacha o nagnetanii kholodnoy gaza v plast nasyshchenny snegom i gazom, soprovozhdaemom gidratoobrazovaniem [The problem of cold gas injection into the reservoir saturated with snow and gas, accompanied by the hydrate formation process]. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 3(41). pp. 98–106. DOI: 10.17223/19988621/41/10.
5. Chuvilin E.M., Kozlova E.V. (2005) Issledovaniya formirovaniya merzlykh gidratosoderzhashchikh porod [Research of formation of frozen gas hydrate-saturated sediment]. *Kriosfera Zemli – Earth Cryosphere*. 1. pp. 73–80.
6. Chuvilin E.M., Kozlova E.V., Makhonina N.A., Yakushev V.S. (2003) Experimental investigation of gas hydrate and ice formation in methane saturated sediments. *Proceedings of 8th International Conference on Permafrost*. pp. 145–150.
7. Chuvilin E.M., Gur'eva O.M. (2009) Eksperimental'noe izuchenie obrazovaniya gidratov CO<sub>2</sub> v porovom prostranstve promerzayushchikh i merzlykh porod [Experimental investigation of CO<sub>2</sub> gas hydrate formation in porous media of frozen and freezing sediments]. *Kriosfera Zemli – Earth Cryosphere*. 13(3). pp. 70–79.
8. Staykova D.K., Hansen T., Salamatin A.N., Kuhs W.F. (2002) Kinetic diffraction experiments on the formation of porous gas hydrates. *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*. Yokohama. May. pp. 537–542.
9. Kuhs W.F., Staykova D.K., Salamatin A.N. (2006) Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders. *Journal of Physical Chemistry*. B. 110(26). pp. 13283–13295. DOI: 10.1021/jp061060f.
10. Falenty A., Salamatin A.N., Kuhs W.F. (2013) Kinetics of CO<sub>2</sub>-hydrate formation from ice powders: data summary and modeling extended to low temperatures. *Journal of Physical Chemistry*. C. 117. pp. 8443–8457. DOI: 10.1021/jp310972b.
11. Vlasov V.A. (2012) Phenomenological diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 46(6). pp. 576–582. DOI: 10.1134/S0040579512060243.
12. Xiaoping Wang, Arthur J. Schultz, and Yuval Halpern (2002) Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice. *Journal of Physical Chemistry*. A. 106(32) pp. 7304–7309. DOI: 10.1021/jp025550t.
13. Liu W., Li Q., Song Y., Zhang L., Yang M., Wang L., Chen Y. (2014) Diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder without melting. *Energy Procedia*. 61. pp. 513–22.
14. McGinnis D.F., Greinert J., Artemov Y., Beaubien S. (2006) Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research*. 111. pp. 382–386. DOI: 10.1029/2005JC003183.
15. Gumerov N.A. (1992) Avtomodel'nyy rost sloya gazovogo gidrata, razdelyayushchego gaz i zhidkost' [Self-similar growth of a gas hydrate layer separating gas and liquid]. *Izv. RAN. Mekhanika zhidkosti i gaza – Fluid Dynamics*. 5. pp.78–85.
16. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Kunsbaeva G.A. (2015) Teoreticheskie osnovy protsessa nagnetaniya gaza i kapel' vody v trubchatyy reaktor v usloviyakh gidratoobrazovaniya

- [Theoretical bases of the process of gas and water drop injection into the tubular reactor under hydrate formation conditions]. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. A.N. Tupoleva*. 5(81). pp. 36–44.
17. Shagapov V.Sh., Chiglintseva A.S., Rusinov A.A. (2015) O mekhanizmax rosta gidratnoy obolochki na poverkhnosti vsplyvayushchikh gazovykh puzyr'kov [On mechanisms of the hydrate shell growth on the surface of supernatant gas bubbles]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 3(35). pp. 73–86. DOI: 10.17223/19988621/35/10.
  18. Shagapov V.Sh., Rafikova G.R., Khasanov M.K. (2016) On the theory of formation of gas hydrate in partially water-saturated porous medium when injecting methane. *High Temperature*. 54(6). pp. 858–866. DOI: 10.1134/S0018151X16060171.
  19. Shagapov V.Sh., Khasanov M.K., Rafikova G.R. (2016) Vytesnenie metana iz gazogidratnogo plasta pri zakachke dioksida ugleroda [Displacement of methane from a gas hydrate reservoir in the process of carbon dioxide injection]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 6(44). pp. 104–106. DOI: 10.17223/19988621/44/9.
  20. Rudobashta S.P., Kartashov E.M. (2009) *Diffuziya v khimiko-tekhnologicheskikh protsessakh* [Diffusion in chemical and technological processes]. Moscow: KolosS.
  21. Namiot A.Yu. (1981) *Rastvorimost' gazov v vode* [Solubility of the gases in water]. Moscow: Nedra.
  22. Nigmatullin R.I. (1990) *Dynamics of multiphase media*. New York: Hemisphere.
  23. Kuznetsov G.V., Sheremet M.A. (2007) *Raznostnye metody resheniya zadach teploprovodnosti* [Difference methods for solving heat conduction problems]. Tomsk: Izd. TPU.