

УДК 532.546
PACS 47.56.+r

Математическая модель начального этапа формирования гидратного слоя на границе контакта воды и гидратообразующего газа

О. А. Шепелькевич^{1†}, А. С. Чиглинцева^{2‡}

¹ Бирский филиал Уфимского университета науки и технологий, Бирск, Россия

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

† oleg_rt1@mail.ru

‡ chiglintsevaas@mail.ru

Предложена концепция и построена соответствующее физико-математическая модель для описания начального этапа формирования гидратного слоя на границе контакта воды и гидратообразующего газа. Согласно представленной модели, этот этап (период индукции) сопровождается растворением газа в воде, а также формированием и ростом гидрата в объёмной зоне на примесных частицах вблизи границы контакта «газ-вода». Получено аналитическое решение для характерного времени (время индукции), в течение которого объёмное содержание гидратной фазы на границе контакта достигает единицы и тем самым формируются зародыши в виде плёнки, предшествующей появлению гидратного слоя на границе газ-вода. Получено, что время индукции обратно пропорционально статическому давлению, а от числа примесных частиц в единице объёма воды оно зависит по степенному закону с показателем $-2/3$. Установлено, что скорость роста метангидратного слоя на границе контакта вода-газ меньше, чем для гидрата углекислого газа и сероводорода.

Ключевые слова: гидратообразование; гидратный слой; гидратообразующий газ; время индукции; примесные частицы; статическое давление; аналитическое решение

Поступила в редакцию 20.01.2026; после рецензии 01.02.2026; принята к опубликованию 01.02.2026

A mathematical model of the initial stage of the hydrate layer formation at the interface between water and a hydrate forming gas

O. A. Shepelkevich^{1†}, A. S. Chiglintseva^{2‡}

¹ Birk Branch of the Ufa University of Science and Technology, Birk, Russia

² Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

† oleg_rt1@mail.ru

‡ chiglintsevaas@mail.ru

This paper proposes a concept and a corresponding theoretical framework describing the initial stage of the formation of a hydrate layer at the interface between water and a gas hydrate former. According to the presented model, this stage (the induction period) involves the dissolution of gas in water as well as the formation and growth of a hydrate in the bulk zone on impurity particles near the contact boundary. We have obtained an analytical solution for the characteristic time (induction time) during which the volume fraction of the hydrate phase at the contact boundary reaches unity, and thus nuclei are formed in the form of a film preceding the appearance of a hydrate layer at the gas-water interface. According to the derived formula, the induction period is inversely proportional to the static pressure and depends on the number of impurity particles per unit volume of water according to a power law with an exponent of $-2/3$. The study has found that the growth rate of the methane hydrate layer at the water-gas contact boundary is less than that of carbon dioxide hydrate and hydrogen sulfide.

Keywords: hydrate formation; hydrate layer; hydrate forming gas; induction time; impurity particles; static pressure; analytical solution

Received 01 January 2026; revised 01 February 2026; accepted 01 March 2026

doi: 10.17072/1994-3598-2026-1-60-68

1. Введение

Известно, что газовые гидраты образуются в объёмной водной фазе или в междисперсной жидкой фазе. Формирование слоя газогидрата на границе раздела фаз «газ-вода» при достижении термобарических условий его стабильности происходит не мгновенно, а после некоторого временного промежутка, известного как период индукции. Существование времени индукции было подтверждено экспериментально и составляет от нескольких секунд до десятки минут и более, а также существенно зависит от состава воды, газа и присутствия ингибирующих добавок (ПАВ, нанопузырьки, примесь).

Kashchiev D., Firoozabadi A. в своём исследовании [1] приняли за время индукции момент, когда степень превращения реагента в гидрат составляет 1% и далее происходит интенсивное образование гидратной фазы. Авторы выделили два вида нуклеации: непрерывная, при которой образование новых зародышей и ранее появившихся гидратных частиц происходит параллельно, и мгновенная, при которой все зародыши в системе образуются за короткий промежуток времени, и далее происходит образование гидратных частиц.

В работе Манакова А. Ю. и др. [2] описаны два вида нуклеации: гомогенная – зародыш образуется за счёт локальной флуктуации плотности в исходной метастабильной фазе и гетерогенная – зародыш образуется на твёрдых частицах, находящихся в жидкости. Авторы приводят определение индукционного периода образования гидрата как временной промежуток между моментом, когда система становится метастабильной относительно процесса образования гидрата, и моментом, когда в системе фиксируется начало образования гидрата.

По мнению авторов работы [3], время индукции не включает в себя процесс нуклеации (начальный этап процесса формирования новой гидратной структуры). Период времени между снижением температуры или повышением давления до равновесного состояния в момент зарождения гидрата, авторы называют *временем индукции*. Также в работе отмечено, что на сокращение времени образования гидратов влияет качество воды (гидратная вода, талая вода изо льда). Этот эффект объясняется тем, что значительное количество нанопузырьков остаётся в воде [4]. Растущие нанопузырьки стабильны и действуют как центры зародышеобразования для начального этапа обра-

зования гидрата. Разрушаясь, пузырек создает большую локальную концентрацию метана в водной фазе и дополнительно способствует росту гидрата [4].

Annavajjala S. V. et al. [4] определили время индукции как время, необходимое для образования первых зародышей гидрата, которые достигают критического размера, после чего растут до макроскопических гидратных структур. В зависимости от длительности процесса и этапов формирования время индукции авторы предлагают разделять на два типа: микроскопическое и макроскопическое время. Время микроскопической индукции относится к образованию зародышей гидрата, прежде чем система достигнет состояния фазового равновесия. Макроскопическое время индукции используется в основном для описания экспериментов и определяется как время, необходимое для достижения системой состояния фазового равновесия, после чего происходит резкое изменение температуры и давления.

В работе Sarshar M. [5] построена математическая модель, в основе которой лежит решение квазистационарного уравнения диффузии газа через слой гидрата. Получено выражение для времени индукции роста гидратного слоя на границе контакта «газ-вода» (капля воды в газовой фазе). Установлено, что время индукции в значительной степени зависит от концентрации примесей (например, гидратные структуры, оставшиеся в воде после разложения гидрата) и сокращается при их росте в водном растворе газа.

Нестеров А. Н. в своём экспериментальном исследовании [6] изучал время индукции гидратообразования из природного газа и воды, а также в водных растворах ПАВ и в присутствии нанопорошка оксида алюминия. В качестве времени индукции авторы работы рассматривают интервал времени, когда давление достигает равновесного значения гидратообразования для системы «водный раствор-нанопорошок» до момента появления гидрата. Установлено, что в присутствии в воде твёрдых примесей значительно увеличивается скорость образования гидрата и, соответственно, сокращается время индукции.

В работе Gambelli A. M. et al. [7] установлено, что наличие нанопорошка сокращает время индукции, а также рост его концентрации в водном растворе увеличивает скорость роста гидрата.

В экспериментальной работе Rahmati-Abkenar M. et al. [8] показано, что время индукции образования гидрата метана в присутствии сереб-

ряных наночастиц в водном растворе уменьшилось до 97%, по сравнению с чистой водой.

В работе [9] представлены результаты экспериментов по изучению влияния количества воды на время индукции и объёмную долю гидрата углекислого газа в проточном канале. Здесь время индукции определяется как длительность стадии, когда температура в канале достигает температуры фазового равновесия, но при этом не наблюдается гидрат и моментом резкого повышения температуры в системе, т.е. интенсивным образованием гидрата. Исходя из принятой в работе концепции, момент времени, при котором температура и давление достигают точки трёхфазного равновесия системы «гидрат-газ-вода», является начальной точкой времени индукции, а момент, в котором температура внезапно повышается, что свидетельствует о лавинообразном образовании гидрата, является конечной точкой периода индукции гидрата. Согласно результатам эксперимента, время индукции составило 891 с, 1020 с, 1364 с и 2252 с при содержании воды 100%, 95%, 80% и 60%, соответственно.

Таким образом, с большой уверенностью можно сказать, что в качестве центров зародышеобразования гидрата могут выступать взвешенные в воде микрочастицы, растворённый газ, гидратные структуры, оставшиеся после разложения гидрата, ПАВ, нанопорошок, примеси, которые могут значительно уменьшать время индукции роста гидрата. Более того, начальный этап процесса образования гидрата характеризуется диффузией газа в водной фазе и его объёмным ростом в зоне контакта «газ-вода», интенсивность которого определяется наличием и концентрацией примесных частиц.

Большое количество экспериментальных данных подтверждает тот факт, что картины процесса образования гидрата весьма разнообразны и соответственно механизмы, по которым он протекает, требуют дальнейшего детального изучения и построения обобщенной модели, описывающий рост гидратного слоя в водном растворе газа на границе контакта «газ-вода».

2. Постановка задачи и основные уравнения

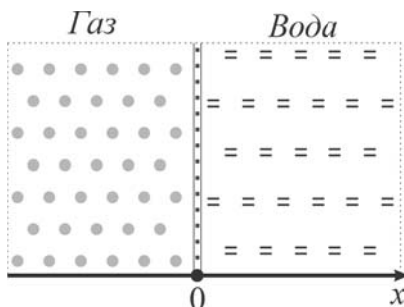


Рис. 1. Схема процесса

На рис.1 изображена схема рассматриваемого процесса. Ось Ox направим перпендикулярно к поверхности контакта «газ-вода». Запишем уравнение диффузии для газа в воде с учетом образования газогидратной фазы в объеме на примесных частицах [10–12]:

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(1-\alpha) \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \right) - J_g, \quad (x > 0) \quad (1)$$

$$J_g = 4\pi a^2 n j_g, \quad \alpha = \frac{4}{3} \pi a^3 n. \quad (2)$$

Здесь ρ_g – плотность растворённого в жидкости газа, n – число газогидратных зародышей в единице объема, α – объёмная доля газогидратных зародышей, a – текущий радиус газогидратных зародышей, j_g – интенсивность переноса массы газа в состав газогидрата, отнесённая к единице площади поверхности сферической газогидратной частицы, J_g – интенсивность переноса массы газа в состав газогидрата, D – коэффициент диффузии газа в жидкости.

Поскольку газогидрат плотностью ρ_h является клатратным соединением с постоянным массовым газосодержанием G , то изменение массы газа в составе гидрата можно записать в виде [10, 11]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (G \rho_h \alpha) = J_g. \quad (3)$$

Для микрораспределения концентрации газа $\rho'_g(r, t)$ вблизи газогидратной частицы запишем уравнение диффузии, в радиально-симметричном приближении в рамках ячеистой схемы [10, 11, 13]:

$$\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right), \quad a < r < a_*. \quad (4)$$

Здесь a_* – радиус ячейки, который выражает радиус среднего объема, взятого в виде шара, приходящийся на один газогидратный зародыш, который можно найти согласно следующему выражению:

$$a_* = \frac{a}{\sqrt[3]{\alpha}}. \quad (5)$$

Учитывая выражение (2), получим

$$a_* = \frac{1}{\sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi n}}. \quad (6)$$

Полагаем, что растворённый газ мгновенно переходит в состав газогидрата. Тогда можем записать следующее граничное условие на поверхности газогидратной частицы:

$$\rho'_g = 0, \quad r = a. \quad (7)$$

Данное допущение означает, что скорость роста гидратного слоя вблизи поверхности контакта «гидрат-вода» значительно быстрее, чем диффузия газа к этой поверхности. Следовательно, интенсивность образования газогидрата лимитируется диффузией газа в воде к тонкому слою, где происходит образование газогидрата.

На границе ячейки микроплотность ρ'_g равна средней плотности ρ_g растворённого газа в воде, тогда второе граничное условие запишем в виде

$$\rho'_g = \rho_g, r = a_*. \quad (8)$$

Будем использовать квазистационарное решение уравнения диффузии для газа (4) $\left(\frac{\partial \rho'_g}{\partial t} = 0\right)$, которое удовлетворяет граничным условиям (7) и (8) в виде:

$$\rho'_g = \frac{\rho_g}{\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a_*}\right)} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r}\right), a < r < a_*. \quad (9)$$

Для потока массы газа на поверхности газогидратной частицы, определяемого в виде [10, 11, 13]

$$j_g = -D \left(\frac{\partial \rho'_g}{\partial r} \right)_a, \quad (10)$$

получим

$$j_g = \frac{\rho_g D}{\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a_*}\right) a^2}. \quad (11)$$

Уравнения (1) и (3) с учетом (2) и (11) можно привести к виду

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = D \left(\frac{\partial}{\partial x} \left((1-\alpha) \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \right) - 3 \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3} \frac{\alpha^{1/3}}{1-\alpha^{1/3}} \rho_g \right) \quad (12)$$

$$\rho_h G \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 3D \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3} \frac{\alpha^{1/3}}{1-\alpha^{1/3}} \rho_g. \quad (13)$$

Вместо условия (8) можно принять схему, полагая, что среднеобъёмная микроплотность растворённого газа в ячейке равна значению ρ_g . Это условие можно записать так:

$$\int_a^{a_*} 4\pi \rho'_g r^2 dr = \frac{4}{3} \pi \rho_g (a_*^3 - a^3). \quad (14)$$

Тогда для квазистационарного решения уравнения (9), удовлетворяющего условиям (7) и (14), можем получить

$$\rho'_g = \rho_g \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right) \times \frac{a_*^2 + a_* a + a^2}{(a_*^2 + a_* a + a^2) / a - 3(a_* - a) / 2} \quad (15)$$

Подставляя это выражение в (9), вместо уравнений (12) и (13) получим

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} = D \left(\frac{\partial}{\partial x} \left((1-\alpha) \frac{\partial \rho_g}{\partial x} \right) - 3 \left(\frac{3}{4} \pi n \right)^{2/3} \frac{\alpha^{1/3} + \alpha^{2/3} + \alpha}{1 - (\alpha^{1/3} + \alpha^{2/3}) / 2} \rho_g \right), \quad (16)$$

$$\rho_g G = 3D \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3} \frac{\alpha^{1/3} + \alpha^{2/3} + \alpha}{1 - (\alpha^{1/3} + \alpha^{2/3}) / 2} \rho_g. \quad (17)$$

Полученные уравнения (16) и (17) позволяют описать поля плотности растворенного газа в жидкости и объёмного содержания газогидратных частиц.

На поверхности контакта «газ-вода» будем полагать, что плотность растворенного газа равна значению для его насыщенного состояния в жидкости $\rho_{g(s)}$.

На основе уравнения (13), полагая, что $\rho_g = \rho_{g(s)}$, а также $\alpha = 0$ при $t = 0$, можем получить решение для закона роста объёмного содержания гидрата вблизи поверхности контакта в виде

$$\frac{3}{2} \alpha^{2/3} - \alpha = 3 \tilde{\rho} D \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3} t, \quad (18)$$

$$\tilde{\rho} = \frac{\rho_{g(s)}}{\rho_h G}.$$

При $\alpha = 1$, получим время $t^{(l)}$ образования газогидратной плёнки:

$$t^{(l)} = \frac{1}{6 \tilde{\rho} D \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3}}. \quad (19)$$

Согласно полученному выражению (19) видно, что характерное время $t^{(l)}$ при росте числа примесных частиц снижается обратно пропорционально две трети степени.

Для плотности насыщенного газа в жидкости примем закон Генри [13, 14]:

$$\rho_{g(s)} = \Gamma p. \quad (20)$$

Здесь Γ – константа Генри, которая зависит от природы газа и жидкости, а также от температуры. Поэтому, также видно, что с увеличением статического давления период индукции снижается обратно пропорционально величине давления.

Если вместо (13) принять уравнение (17), то получим

$$\frac{3}{2} \ln(1 + \alpha^{1/3} + \alpha^{2/3}) + \sqrt{3} \left(\frac{\pi}{6} - \operatorname{arctg} \frac{2\alpha^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} \right) - \frac{\alpha^{2/3}}{2} = 2\tilde{\rho}D \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3} t \quad (21)$$

При $\alpha = 1$ получим выражение для времени индукции в виде:

$$t^{(l)} = \frac{1}{8.3\tilde{\rho}D \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3}} \quad (22)$$

3. Численные расчёты

На рис. 2 представлена зависимость периода индукции согласно формуле (22) от числа примесных частиц. Для коэффициента диффузии газа в жидкости принято значение $D = 10^{-9}$ м²/с. На рис. 2, а сплошные и пунктирные линии получены для значений $\tilde{\rho} = 1.8 \cdot 10^{-2}$ ($\rho_{g(s)} = 2$ кг/м³, $\rho_h = 913$ кг/м³, $G = 0.12$), и $\tilde{\rho} = 5.5 \cdot 10^{-2}$ ($\rho_{g(s)} = 6$ кг/м³) [15, 16], соответствуют системе «метан-вода-газогидрат» при температуре $T_0 = 273$ К и статическом давлении $p_0 = 5$ и 15 МПа. Отметим, что равновесное давление для исходной температуры равно $p_s(T_0) = 2.57$ МПа. Здесь время индукции при $n = 10^9, 10^{12}, 10^{15}$ м⁻³ для принятых значений давления составляет соответственно $t^{(l)} = 3563, 35.6, 0.35$ и 1166, 11.65, 0.12 с.

На рисунке 2, б представлена аналогичная зависимость, что и на рис. 2, а, когда гидратообразующим газом является диоксид углерода. Кривые получены для температуры $T_0 = 273$ К и $p_s(T_0) = 1.26$ МПа. Числа на кривых соответствуют значениям статического давления $p_0 = 2.5$ и 3.5 МПа, для которых величины плотности насыщения газа соответственно равны $\rho_{g(s)} = 83$ и 116.5 кг/м³. Для плотности гидрата ρ_h и массовой концентраций для диоксида углерода приняты следующие значения $\rho_h = 1107$ кг/м³ и $G = 0.3$ [16]. Здесь отметим, что время индукции при $n = 10^9, 10^{12}, 10^{15}$ м⁻³ для принятых значений давления составляет $t^{(l)} = 254, 2.5, 0.025$ и 182, 1.82, 0.018 с.

На рис. 2, в представлена аналогичная зависимость, что и на рис. 2, а, б для случая, когда гидратообразующим газом является сероводород. Числа на линиях соответствуют значениям давления $p_0 = 1.5$ и 3.5 МПа. Плотность гидрата сероводорода и массовое содержание газа в гидрате соответственно принимаются равными $\rho_h = 1046$ кг/м³ и $G = 0.247$ [16]. Здесь отметим, что время индукции при $n = 10^9, 10^{12}, 10^{15}$ м⁻³ для рассмотренных зна-

чений давления составляет $t^{(l)} = 153.8, 1.54, 0.015$ и 92, 0.92, 0.01 с.

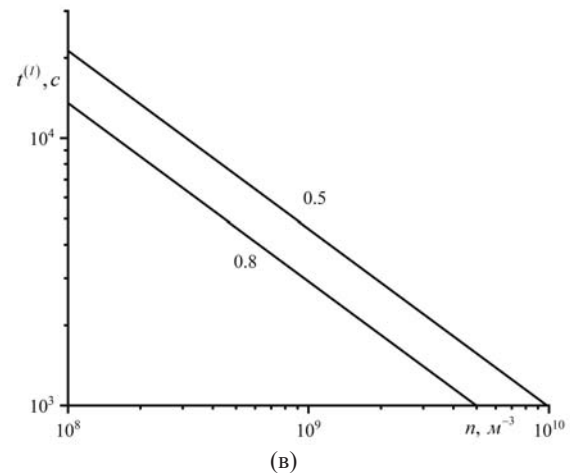
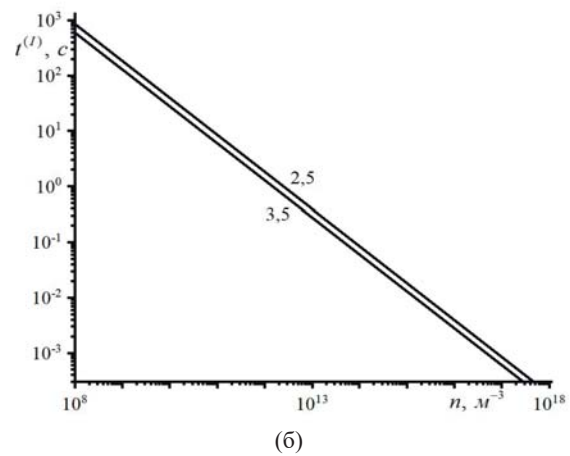


Рис. 2. Зависимость периода индукции от числа примесных частиц, когда гидратообразующим газом является: а) метан, б) диоксид углерода, в) сероводород. Числа на кривых соответствуют значениям статического давления в МПа

Из графиков видно, что время индукции образования гидрата сероводорода меньше, чем для гидрата диоксида углерода при одном и том же количестве примесных частиц, и статическом давлении. Более того, показано, что рост метанового

гидратного слоя происходит значительно медленнее, чем для гидрата углекислого газа и сероводорода.

Распределение полей объёмной концентрации гидратных частиц от времени на границе $x = 0$ представлено на рис. 3. Здесь гидратообразующими газами принимались диоксид углерода (сплошная линия) и сероводород (штриховая линия). Кривые получены для температуры $T_0 = 273$ К и $p_s(T_0) = 1.26$ МПа при статистическом давлении $p_0 = 1.5, 2.5$ и 3.5 МПа. Этим значениям соответствуют следующие величины плотности насыщения для диоксида углерода $\rho_{g(s)} = 49.8, 83, 116.5$ кг/м³ и сероводорода $\rho_{g(s)} = 107.85, 179.75, 215.7$ кг/м³ соответственно. Видно, что время индукции для образования гидрата сероводорода в четыре раза меньше, чем для гидрата углекислого газа. Это связано с тем, что плотность насыщения у сероводорода больше, чем у диоксида углерода при одном и том же давлении, что создаёт значительную локальную концентрацию газа для интенсивного образования гидратного слоя на границе контакта «вода-газ». При этом с увеличением статического давления растёт концентрация массы газа, что также приводит к более интенсивному росту гидратного слоя.

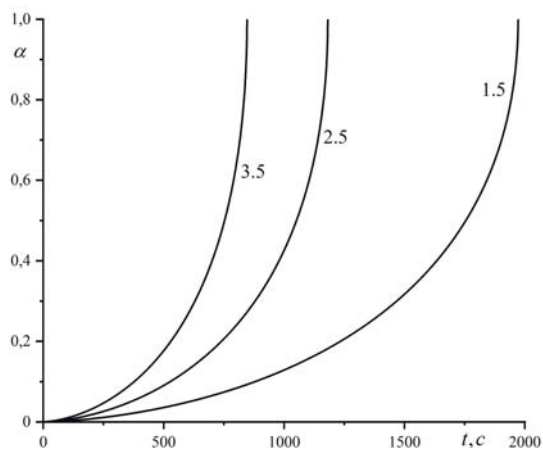


Рис. 3. Распределение полей объёмной концентрации гидратных частиц диоксида углерода от времени. Числа на кривых соответствуют значениям статического давления в МПа

4. Экспериментальное подтверждение зависимости времени индукции от давления и числа примесных частиц

В работе М. Sarshar [5] показано, что время индукции в значительной степени зависит от концентрации примесей, роль которых играли гидратные структуры, оставшиеся в воде после разложения гидрата. Такой механизм значительно сокращает время индукции роста гидратного слоя на поверх-

ности капли воды в газовой среде, что подтверждено экспериментальными результатами [17] (табл. 1).

Результаты исследований Нестерова А. Н. [6] отражены в табл. 2, которые подтверждают, что наличие в воде твёрдых примесей значительно сокращается время индукции образования гидрата. Более того, установлено, что с ростом давления в системе сокращается время индукции.

В табл. 3 представлены результаты экспериментов [7] по образованию гидратов метана и диоксида углерода в реакторе малого объёма в присутствии в водном растворе нанопорошка. Установлено, что присутствие примеси значительно сокращает время индукции для обоих газов и при этом рост её концентрации увеличивает скорость образования гидрата. Более того выявлено, что время индукции для гидрата углекислого газа в присутствии нанопорошка, значительно меньше, чем для гидрата метана.

Таблица 1. Экспериментальные данные [17] и расчёт времени индукции [5]

Параметры	Lee J. D. [18]		Sarshar M. [5]	
$T, \text{ К}$	273.85		273.85	
$p, \text{ МПа}$	3.6	5.1	3.6	5.1
Чистая вода				
Время индукции, мин	79	36	78	38
D (метан), м ² /с	-	-	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Гидратная вода				
Концентрация центров зародышеобразования, м ²	-	-	$2.9 \cdot 10^{10}$	$1.47 \cdot 10^{10}$
Время индукции, мин	2.0	2.2	2.0	2.25
D (метан), м ² /с	-	-	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2. Результаты экспериментов для времени индукции роста гидратного слоя в водном растворе газа с присутствием ПАВ и нанопорошка оксида алюминия [6]

Параметры	Нестеров А.Н. [6]		
	1	2	3
$T, \text{ К}$	274.5		
$p, \text{ МПа}$	8		
Дистиллированная вода	+	-	-
Вода с ПАВ	-	+	-
Вода с ПАВ + порошок оксида алюминия	-	-	+
Время индукции, мин	105	35	20

Таблица 3. Результаты экспериментов для времени индукции роста гидратного слоя в водном растворе газа с присутствием нанопорошка [7]

Параметры	Gambelli, A.M. [7]			
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂
T, К	273-276			
p, МПа	4-5			
Массовая доля нанопорошка в водном растворе, %	9		26	
Время индукции, ч	2.7–6.7	0.8–0.9	1.4–3.0	0.3–0.6

Таким образом, предложенная гипотеза о том, что начальная стадия образования гидратного слоя при контакте гидратообразующего газа и воды сопровождается диффузионным растворением газа и образованием гидрата на примесных частицах нашла подтверждение в рассмотренных экспериментах [6, 7, 17]. Более того, полученная зависимость времени индукции от числа примесных частиц и статического давления (19) также согласуется с результатами лабораторных исследований на качественном уровне (рис. 4). Всё это подтверждает адекватность построенной диффузионной модели и полученного аналитического решения для времени индукции роста гидратного слоя.

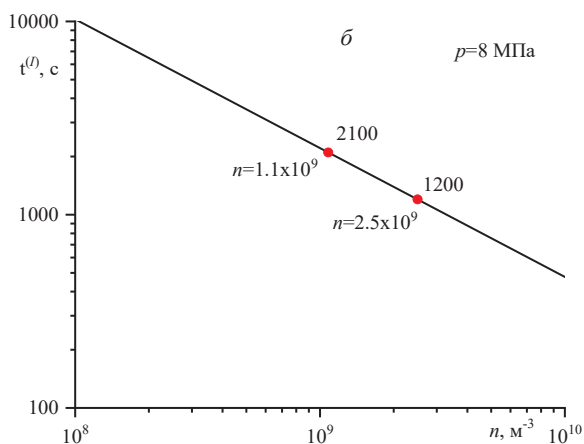


Рис. 4. Сравнение расчётной кривой периода индукции от числа примесных частиц, полученной в данной работе с экспериментальными данными работы Нестерова А. Н. [6] для метана. Числа над кривой соответствуют периоду индукции в секундах, а числа под кривой – концентрации примесных частиц в м⁻³

5. Заключение

Предложена гипотеза о том, что начальная стадия образования гидратного слоя при контакте

гидратообразующего газа и воды сопровождается диффузионным растворением газа и образованием гидрата на примесных частицах, которая нашла подтверждение в экспериментах. В основе построенной математической модели, в рамках предложенной гипотезы, введён параметр – период индукции, который характеризует время, в течение которого объёмное содержание гидратной фазы достигает единицы и тем самым формируется гидратная плёнка, предшествующая появлению гидратного слоя на границе «газ-вода». Получено аналитическое решение для времени индукции. Показано, что период индукции снижается обратно пропорционально росту статического давления и росту растворимости гидратообразующего газа в воде. Для зависимости от концентрации числа примесных частиц получен степенной закон с показателем $-2/3$.

Список литературы

1. Kashchiev D., Firoozabadi A. Induction time in crystallization of gas hydrates // J. Cryst. Growth. 2003. Vol. 250, № 3–4. P. 499–515.
2. Манаков А. Ю., Пеньков Н. В., Родионова Т. В., Нестеров А. Н., Фесенко Е. Е. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 9. С. 845–869.
3. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Farahani M. V., Takeya S., Ruppel C., Yang J., English N. J., Schicks J. M., Edlmann K., Mehrabian H., Aman Z. M., Tohidi B. Gas hydrates in sustainable chemistry // Chem. Soc. Rev. 2020. Vol. 49, № 15. P. 5225–5309. DOI: 10.1039/c8cs00989a.
4. Annavajjala S. B., Van Dam N., Mahajan D., Kosny J. A Review of CO₂ clathrate hydrate technology: from lab-scale preparation to cold thermal energy storage solutions // Energies. 2025. Vol. 18, № 2659. P. 1–51.
5. Sarshar M., Esmaeilzadeh F., Fathikaljahi J. Predicting the induction time of hydrate formation on a water droplet // Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles. 2008. Vol. 63, № 5. P. 657–667.
6. Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Manakov A. Yu., Adamova T. P. Synergistic effect of combination of surfactant and oxide powder on enhancement of gas hydrates nucleation // Journal of Energy Chemistry. 2017. Vol. 26. P. 808–814.
7. Gambelli A. M., Stornelli G., Di Schino A., Rossi F. Formation and dissociation of CH₄ and CO₂ hydrates in presence of a sediment composed by pure quartz mixed with Ti₂3 particles // Materials. 2022. Vol. 15, № 4, 1470.
8. Rahmati-Abkenar M., Manteghian M., Pahlavanzadeh H. Experimental and theoretical investi-

- gation of methane hydrate induction time in the presence of triangular silver nanoparticles // *Chemical Engineering Research and Design*. 2017. Vol. 120. P. 325–332.
9. Zhang Z., Liang J., Su P. Investigating geological storage of carbon dioxide in a gas hydrate reservoir of the Shenhu area, South China Sea // *Marine and Petroleum Geology*. 2022. Vol. 145, 105882. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105882
 10. Шагапов В. Ш., Мусакаев Н. Г. Динамика образования и разложения гидратов в системах добычи, транспортировки и хранения газа. М.: Наука, 2016. 240 с.
 11. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. 464 с.
 12. Чиглинтцев И. А., Лепихин С. А. К вопросу о неустойчивости пузырьков газа в жидкости к дроблению при воздействии слабой волной давления // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2024. № 4. С. 64–71. doi:10.17072/1994-3598-2024-4-64-71
 13. Шагапов В. Ш., Шепелькевич О. А., Ялаев А. В. Начальный этап образования гидрата в объёме жидкости на примесных частицах при контакте газа и воды // *Теоретические основы химической технологии*. 2017. Т. 51, № 4. С. 441–450.
 14. Чиглинтцев И. А., Лепихин С. А., Чиглинтцева А. С., Гималтдинов И. К. Распространение волн давления в газожидкостной смеси, сопровождающееся гидратообразованием и дроблением пузырьков // *Теплофизика высоких температур*. 2025. Т. 63, №4. С. 535–547.
 15. Намиот А. Ю. Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991. 167 с.
 16. Макогон Ю. Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.
 17. Lee J. D., Susilo R., Englezos P. Methane–ethane and methane–propane hydrate formation and decomposition on water droplets // *Chem. Eng. Sci.* 2005. Vol. 60. P. 4203–4212.
 4. Annavajjala S. B., Van Dam N., Mahajan D., Kosny J. A Review of CO₂ clathrate hydrate technology: from lab-scale preparation to cold thermal energy storage solutions. *Energies*, 2025, vol. 18, no. 2659, pp. 1–51.
 5. Sarshar M., Esmaeilzadeh F., Fathikaljahi J. Predicting the induction time of hydrate formation on a water droplet. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2008, vol. 63, no. 5, pp. 657–667.
 6. Nesterov A. N., Reshetnikov A. M., Manakov A. Yu., Adamova T. P. Synergistic effect of combination of surfactant and oxide powder on enhancement of gas hydrates nucleation. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, vol. 26, pp. 808–814.
 7. Gambelli A. M., Stornelli G., Di Schino A., Rossi F. Formation and dissociation of CH₄ and CO₂ hydrates in presence of a sediment composed by pure quartz mixed with Ti23 particles. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 4, 1470.
 8. Rahmati-Abkenar M., Manteghian M., Pahlavanzadeh H. Experimental and theoretical investigation of methane hydrate induction time in the presence of triangular silver nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, vol. 120, pp. 325–332.
 9. Zhang Z., Liang J., Su P. Investigating geological storage of carbon dioxide in a gas hydrate reservoir of the Shenhu area, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 145, 105882. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2022.105882
 10. Shagapov V. Sh., Musakaev N. G. *Dinamika obrazovaniya i razlozheniya gidratov v sistemakh dobychi, transportirovki i khraneniya gaza* [Dynamics of the Formation and Decomposition of Hydrates in Gas Production, Transportation, and Storage Systems]. Moscow: Nauka, 2016. 240 p. (In Russian).
 11. Nigmatulin R. I. *Dinamika mnogofaznykh sred*. [Dynamics of Multiphase Media]. Moscow: Nauka, 1987. 464 p. (In Russian).
 12. Chiglintsev I. A., Lepikhin S. A. On the instability of gas bubbles in a liquid to crushing when exposed to a weak pressure wave. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2024, no. 4, pp. 64–71. DOI: 10.17072/1994-3598-2024-4-64-71
 13. Shagapov V. Sh., Shepelkevich O. A., Yalaev A. V. The Initial Stage of Hydrate Formation in the Volume of Liquid on Impurity Particles at the Contact of Gas and Water. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, vol. 51, no. 4, pp. 448–457.
 14. Chiglintsev I. A., Lepikhin S. A., Chiglintseva A. S., Gimaltidinov I. K. Propagation of pressure waves in a gas-liquid mixture accompanied by hydrate formation and bubble fragmentation. *High Temperature*, 2025, vol. 63, no. 4, pp. 535–547. (In Russian).

References

15. Namiot A. Yu. *Rastvorimost' gazov v vode*. [Solubility of Gases in Water]. Moscow: Nedra, 1991. 167 p.
16. Makogon Yu. F. *Gidraty prirodnykh gazov*. [Hydrates of Natural Gases]. Moscow: Nedra, 1974. 208 p.
17. Lee J. D., Susilo R., Englezos P. Methane–ethane and methane–propane hydrate formation and decomposition on water droplets. *Chemical Engineering Science*, 2005, no. 60, pp. 4203–4212.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Шепелькевич О. А., Чиглинцева А. С. Математическая модель начального этапа формирования гидратного слоя на границе контакта воды и гидратообразующего газа // Вестник Пермского университета. Физика. 2026. № 1. С. 60–68. doi: 10.17072/1994-3598-2026-1-60-68

Please cite this article in English as:

Shepelkevich O. A., Chiglintseva A. S. A mathematical model of the initial stage of the hydrate layer formation at the interface between water and a hydrate forming gas. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2026, no. 1, pp. 60–68. doi: 10.17072/1994-3598-2026-1-60-68

Сведения об авторах

1. Олег Александрович Шепелькевич, ассистент кафедры высшей математики и физики, Бирский филиал, Уфимский университет науки и технологий, ул. Интернациональная, 10, г. Бирск, 452450.
2. Ангелина Сергеевна Чиглинцева, доктор физико-математических наук, доцент кафедры «Физика», Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, 450064.

Author information

1. Oleg A. Shepelkevich, Assistant, Department of Higher Mathematics and Physics, Birsk Branch, Ufa University of Science and Technology; 10, Internatsionalnaya st., Birsk, 452450, Russia.
2. Angelina S. Chiglintseva, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Physics, Ufa State Petroleum Technological University; 1, Kosmonavtov st., Ufa, 450064, Russia