

ОСОБЕННОСТИ РОСТА МЕТАНОГИДРАТА В ВОДЕ ПЕНИСТОЙ СТРУКТУРЫ

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований роста метаногидрата в воде, имеющей пенистую структуру. Предложена и опробована оригинальная методика подготовки такой пенистой структуры. Предложена простая теоретическая модель, описывающая процесс роста метаногидрата на поверхности газонаполненных сфер пенистой структуры. На основании расчетов, проведенных в соответствии с предложенной моделью, оценены некоторые параметры пенистой структуры и рассмотрены особенности взаимодействия отдельных элементов такой системы при росте метаногидрата.

Ключевые слова: газовые гидраты, метаногидрат, кинетика роста метаногидрата, ЯМР.

Введение

С точки зрения диффузионного механизма, образование гидрата – реакция, продукт которой образует на поверхности твёрдую плёнку, сквозь которую должен диффундировать реагирующий газ. Скорость диффузии через плёнку обратно пропорциональна её толщине, а скорость роста плёнки пропорциональна количеству проникающего через нее газа. Следовательно, имеем:

$$d\delta/dt = A/\delta, \quad (1)$$

где δ – толщина плёнки, A – постоянная, пропорциональная произведению коэффициента диффузии на скорость реакции. Интегрирование даёт:

$$\delta = \sqrt{2At}. \quad (2)$$

Таким образом, толщина плёнки, а, следовательно, и объем метаногидрата, возрастает достаточно медленно – пропорционально корню квадратному из времени.

Одной из наиболее распространенных методик преодоления этой проблемы является механическое перемешивание смеси вода-метан (Hao et al, 2007) и добавление различных поверхностных веществ (ПАВ) (Englegos et al, 1987). Однако даже при таком воздействии на систему в конечном итоге не удается добиться существенной степени конверсии метана и воды в метаногидрат.

Другой подход к увеличению степени конверсии заключается в формировании в объеме воды большого количества пузырьков газа вплоть до полного превращения объема воды в пену. С помощью этого повышается площадь соприкосновения газа и жидкости, что позволяет практически полностью конвертировать реагенты в форму метаногидрата. Этот подход является одним из наиболее перспективных в настоящее время.

Уже сделаны попытки изучения влияния морфологии газовых пузырьков на процесс формирования метаногидрата (Lekse et al, 2007; Takahashi et al, 2003). Однако в этих работах система рассматривается как совокупность изолированных пузырьков и, соответственно, процесс их взаимодействия, а также роль этого процесса при росте метаногидрата, практически не изучались.

Основной целью данной работы является исследование скорости роста метаногидрата в воде, имеющей пенистую структуру, причем основное внимание уделено рассмотрению пенистой системы в целом.

Приготовление образцов и методика эксперимента

Метаногидрат приготавливался и исследовался при температуре +2°C и давлении газообразного метана 100 бар в пробирке с внутренним диаметром 5 мм, изготовленной из кварцевого стекла. Объем, занимаемый жидкостью, составлял 50% от общего объема пробирки (0,32 см³). Для приготовления метаногидрата использовалась дейтерированная вода (D₂O) вместо H₂O, что позволяло регистрировать протонный сигнал ядерного магнитного резонанса (ЯМР) только от молекул метана, которые находятся в газовой фазе или в состоянии метаногидрата. Ввиду малой растворимости метана зарегистрировать сигнал ЯМР, относящийся к молекулам, растворенным в воде, не представлялось возможным. Время поперечной релаксации протонов молекул метана в состоянии метаногидрата составляет 60 – 70 мкс и существенно отличается от времени поперечной релаксации протонов молекул метана в газообразном состоянии (более 1 с). Это позволяет выделить из протонного сигнала ЯМР только ту компоненту сигнала, которая относится к протонам молекул метана в метаногидрате. Амплитуда этой компоненты сигнала прямо пропорциональна количеству молекул метана в состоянии метаногидрата и, таким образом, ее регистрация позволяет определить массу метаногидрата.

Для создания пенистой структуры воды была применена следующая оригинальная методика. Предварительно образец с водой длительное время (несколько суток) выдерживался при давлении 100 бар при температуре (порядка +15°C) выше температуры образования метаногидрата при таком давлении. Затем давление в ампуле резко сбрасывалось до 2 – 3 бар, в результате чего происходило вспенивание воды и образование пузырьковой структуры по всему объему ампулы. После этого температура образца понижалась до +2°C, а давление метана вновь поднималось до 100 бар. В результате инициировался процесс образования метаногидрата и пенистая структура образца фактически фиксировалась.

Экспериментальные результаты исследования и построение простой теоретической модели

При образовании метаногидрата на спадах свободной индукции ЯМР сигнала (ССИ) (Рис. 1) появляется хорошо

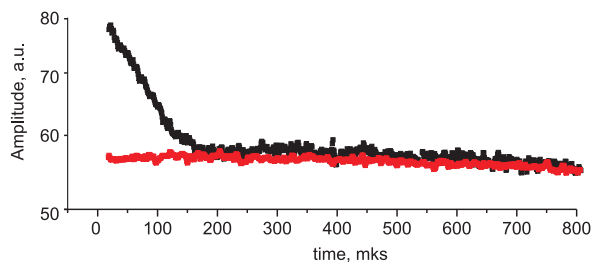


Рис. 1. Типичный вид спадов поперечной релаксации до образования метаногидрата (•) и после 103 часов роста метаногидрата в пенистой структуре воды (•).

различимая компонента с малым временем релаксации (так называемая коротковременная компонента), которая относится к молекулам метана в метаногидрате. По амплитуде этой компоненты определялось количество образовавшегося метаногидрата.

На рисунке 2 приведен график роста метаногидрата в образце пенистой структуры. Видно, что во всем диапазоне исследований (50 – 800 часов) экспериментальные данные наилучшим образом аппроксимируются зависимостью вида $P(t) \sim t^n$, где $n \approx 0,7$. Такое значение степени существенно отличается от ожидаемого $n = 0,5$ и не может быть объяснено никакими экспериментальными ошибками.

Формально (в терминах коэффициентов диффузии) полученные данные могут трактоваться, как проявление аномальной диффузии (супердиффузии) молекул метана в метаногидрате. Однако нам представляется, что более корректно связать полученный экспериментальный результат с большой локальной кривизной поверхности пленки образующегося метаногидрата, обусловленной пенистой структурой исследуемого образца.

В результате формирования пенистой структуры образуется система, в которой объем метана, содержавшегося в пробирке, оказался заключенным в сферах малого радиуса, окруженных водой. Следовательно, при росте слоя метаногидрата на поверхности сферы во внешнем направлении, будет происходить одновременное увеличение площади поверхности раздела вода-газ, что приведет к увеличению проницаемости пленки метаногидрата по сравнению со случаем роста метаногидрата на плоской поверхности раздела. Это соответственно ведет к большей скорости роста метаногидрата в пенистой структуре воды по сравнению с ростом метаногидрата в виде пленки на поверхности раздела газ-вода. Эти рассуждения были положены в основу описываемой простой теоретической модели, которая была введена с целью оценки некоторых параметров полученной пенистой структуры воды.

Предположим, что радиус пузырьков в пенистой структуре одинаков. Общая проблема моделирования процесса гидратообразования в такой системе может быть сведена к математическому описанию формирования метаногидратной пленки на отдельном пузырьке. Температура и давление газа внутри пузырька предполагаются постоянными. Объем метаногидрата $V_{теор}$, растущего на поверхности пузырька радиуса r_0 , определяется соотношением:

$$V_{теор} = \frac{4}{3}\pi [r_0 + l]^3 - \frac{4}{3}\pi r_0^3, \quad (3)$$

где l – толщина гидратного слоя.

Воспользовавшись соотношением Эйнштейна:

$$l^2 = 6Dt, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии молекул метана через метаногидратную плёнку, получаем зависимость от времени объема образовавшегося гидрата:

$$V_{теор}(t) = 4\pi r_0^2 \sqrt{6Dt}^{1/2} + 24\pi r_0 Dt + \frac{4}{3}\pi \sqrt{6D}^3 t^{3/2}. \quad (5)$$

Зная плотность метаногидрата, находим массу метаногидратной плёнки, сформировавшейся к моменту времени t :

$$m_h(t) = V_{теор}(t) \cdot \rho_h, \quad (6)$$

где ρ_h – плотность гидрата, равная 0.912 г/см^3 (Max & Pellenberg, 1997).

Тогда, исходя из структурной формулы метаногидрата (Дядин, Гущин, 1998), можно вычислить массу метана $m_0(t)$, необходимую для образования метаногидратной плёнки массой $m_h(t)$ на одном пузырьке:

$$m_0(t) = \frac{\left[4\pi r_0^2 \sqrt{6Dt}^{1/2} + 24\pi r_0 Dt + \frac{4}{3}\pi \sqrt{6D}^3 t^{3/2} \right] \cdot \rho_h}{\left(1 + \frac{6,1}{M_{CH_4}} \cdot M_{H_2O} \right)}. \quad (7)$$

где M_{CH_4} и M_{H_2O} – молярные массы метана и воды соответственно.

В описываемой модели существенными являются два параметра: коэффициент диффузии D и размер газового пузырька r_0 . Значение первого параметра, согласно данным работ (Makogon, 1985; Kuhs et al, 2006), может изменяться в диапазоне $(10^{-12} \div 10^{-16}) \text{ м}^2/\text{с}$. Для оценки размера пузырьков мы воспользовались следующим обстоятельством. Визуально отдельные пузырьки не были различимы, следовательно, их диаметр ($2r_0$) не может превышать значение 150 мкм , что является оптическим пределом разрешения глаза. Общее число пузырьков в системе было оценено делением объема пробирки, занятого газом ($0,16 \text{ см}^3$), на объем одного пузырька (исходя из его ранее оцененного диаметра).

Для сравнения экспериментальных точек с модельной кривой необходимо оценить количество пузырьков в системе. Для этого необходимо общий объем метана, заключенного в пенистую структуру, разделить на объем одного пузырька радиусом r_0 . Поскольку в эксперименте вода занимала 50% объема пробирки V_0 , общий объем метана равен $V_0/2$. Общая масса метана в метаногидрате, образовавшемся в образце, тогда составляет:

$$m_{теор}(t) = \frac{\left[4\pi r_0^2 \sqrt{6Dt}^{1/2} + 24\pi r_0 Dt + \frac{4}{3}\pi \sqrt{6D}^3 t^{3/2} \right] \cdot \rho_h \cdot \frac{V_0}{2}}{\left(1 + \frac{6,1}{M_{CH_4}} \cdot M_{H_2O} \right)} \cdot \frac{2}{\frac{4}{3}\pi r_0^3}. \quad (8)$$

где $V_0 = 0,32 \text{ см}^3$.

Кривая зависимости количества метана в метаногидрате от времени, рассчитанная по уравнению (8) при $D = 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ и $r_0 = 75 \text{ мкм}$ показана на рисунке 3 кривой 1. Как видно из рисунка 3, расчётная кривая не является прямолинейной в логарифмических координатах, однако касательная к ней при $t = 100$ часов имеет наклон наиболее близкий к степенной зависимости с показателем степени $n = 0.7$. То

есть, с точки зрения вида временной зависимости полученная расчётная кривая вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными $m_{exp} \sim t^{0.7 \pm 0.02}$.

Таким образом, результаты моделирования подтверждают предположение о том, что процесс роста гидрата на поверхности пузырьков пенистой структуры с малым радиусом кривизны, действительно, можно характеризовать повышенным значением показателя степенной зависимости, описывающей кинетику роста метаногидрата.

Тем не менее, как видно из рисунка 3, теоретические оценки величины отношения объёма образовавшегося гидрата к объёму газа-гидратообразователя значительно отличаются от экспериментальных значений. В связи с этим заметим, что никакой комбинацией значений r_0 и D не удастся получить одновременно желаемого наклона расчётной кривой, близкого к $t^{0.7}$, и количества m_{teor} , близкого к экспериментальным значениям.

Для дальнейшего тестирования предложенной модели проведем сравнение степеней конверсии, соответствующих экспериментальным данным и модельным расчётам. Количество метана в пенистой структуре, а значит и степень конверсии газа в метаногидрат, можно определить, воспользовавшись уравнением идеального газа с учётом поправки на сжимаемость газа Z :

$$pV_{CH_4} = Z \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} RT, \tag{9}$$

где $p = 101325 \cdot 100$ Па, $T = 275$ К, $Z = 0.81$ (Kleinberg et al, 2003). Отсюда, $m_{CH_4} \approx 14$ мг.

Такая же оценка количества газообразного метана, заключенного в пузырьках, получается при использовании данных по численной плотности протонов, нормированной на протонную плотность дистиллированной воды при 1 атм и 20 °С (Kleinberg et al, 2003).

Тогда степень конверсии α метана в метаногидрат на момент времени $t = 488$ часов, составит:

$$\alpha = \frac{m_{CH_4}(488ч)}{m_{CH_4}} \approx 36\%. \tag{10}$$

Применение аналогичных расчетов для данных, представленных на рисунке 3 и полученных из уравнения (8), дает парадоксальный результат: теоретическая кривая на рисунке 2 при $t = 500$ часов соответствует степени конверсии порядка 200% (!). Другими словами это значит, что для образования такого количества метаногидрата, которое следует из расчетов по уравнению (8) при $D = 10^{-15}$ м²/с и $r_0 = 75$ мкм, потребуется двойное количество метана и воды по сравнению с имеющимся в ампуле количеством к началу эксперимента. Конечно, газообразный метан в процессе роста метаногидрата имеет возможность поступать по соединительному капилляру в ампулу ЯМР из внешнего резервуара, но количество воды в ампуле является величиной фиксированной.

Таким образом, для данной модели существует явная проблема согласования экспериментальных данных с результатами расчета.

Напомним, что суть модели основывается на представлении о том, что в результате вспенивания первоначально находившийся в ампуле метан образовал газонаполненные сферы. Причем, для упрощения при расчётах мы по-

лагали, что все сферы имеют одинаковый радиус.

На первый взгляд, кажется, что введение дополнительного в модель вполне обоснованного допущения о распределении размеров пузырьков не способно что-либо изменить. Однако это оказалось не так. Допущение о возможности образования в процессе вспенивания пузырьков с широким распределением по размерам является принципиальным для рассматриваемой задачи. Действительно, при расчетах зависимости количества образовавшегося метаногидрата резонно допустить, что в сферах малого радиуса на начальном этапе была заключена только малая (возможно не более 10%) часть газообразного метана, а большая его часть оказалась в сферах (пузырьках) относительно большого радиуса. Соотношение радиусов сфер при этом можно допустить таковым, чтобы суммарное значение площади поверхности раздела фаз газ-жидкость для сфер малого радиуса превалировало над таковым для сфер большого радиуса. Тогда, доминирующим вкладом в скорость роста метаногидрата будет процесс гидратообразования в сферах малого радиуса, который, как мы показали выше, из-за кривизны поверхности приводит к эффекту увеличения значения степени n в выражении $P(t) \propto t^n$, используемом для аппроксимации экспериментальных данных. В то же время, процесс гидратообразования, идущий на границах раздела фаз газ-жидкость в газонаполненных сферах большого радиуса из-за малой доли суммарной поверхности не является определяющим. Однако именно сферы (пузырьки) большого диаметра являются своеобразными накопительными резервуарами газообразного метана для обеспечения интенсивного процесса гидратообразования вокруг сфер (пузырьков) малого радиуса, суммарная площадь поверхности раздела газ-жидкость которых в предлагаемой модели может быть очень большой. Единственное дополнительное допущение, необходимое для обеспечения работоспособности модели сфер с существенно различающимися размерами, состоит в предположении о том, что сферы малого радиуса окружают сферы большого радиуса и соединены с последними проницаемыми для газа каналами. Последнее допущение, на наш взгляд, не является непреодолимым. Действительно, если таких каналов не существует на начальном этапе процесса гидратообразования, то они с необходимостью появятся позже вследствие разрушения участков метаногидрата в местах соприкосновения сфер большого и малого радиусов из-за механизма возникновения разности давлений газообразного метана внутри сфер с разным исходным радиусом.

Попытаемся вышесказанное подтвердить расчетами. Для упрощения допустим, что в системе существуют пузырьки с двумя размерами: r_1 и r_0 . Тогда выражение (8) для общего количества метана в образованном за время t метаногидрате модифицируется следующим образом:

$$m_{teor1}(t) = n_0(r_0) \cdot \frac{V_{teor}(t, r_0) \cdot \rho_h}{(1 + \frac{6,1}{M_{CH_4}} \cdot M_{H_2O})} + n_1(r_1) \cdot \frac{V_{teor}(t, r_1) \cdot \rho_h}{(1 + \frac{6,1}{M_{CH_4}} \cdot M_{H_2O})}, \tag{11}$$

где $V_{теор}(t, r_0)$ и $V_{теор}(t, r_1)$ – зависимости от времени объёмов образовавшихся метаногидратных плёнок на сфере малого радиуса r_0 и сфере большого радиуса r_1 соответственно, определяемые уравнением (5). $n_0(r_0)$ и $n_1(r_1)$ – количество сфер малого и большого радиусов соответственно – задаются следующими уравнениями:

$$n_0(r_0) = \frac{\alpha \cdot V_0}{(\alpha + 1) \frac{4}{3} \pi r_0^3},$$

$$n_1(r_1) = \frac{V_0}{(\alpha + 1) \frac{4}{3} \pi r_1^3}, \quad (12)$$

где α – отношение общего объёма метана, содержащегося в сферах малого радиуса r_0 , к объёму метана, заключенному в сферы большого радиуса r_1 .

Строго говоря, задача описания экспериментальных данных уравнением (11) не имеет однозначного решения, поскольку в модифицированной модели варьируемыми является целых четыре параметра: коэффициент диффузии D , радиусы большой и малой газонаполненных сфер r_1 и r_0 и коэффициент α , который определяет отношение объёмов метана, заключенного в сферах малого и большого радиусов. Другими словами, удовлетворительное согласие расчётных данных с экспериментальными удастся получить при разных сочетаниях этих параметров. Это демонстрируется данными на рис. 4. Кривые зависимости количества метана в метаногидрате от времени, рассчитанные по уравнению (11) для двух различных комбинаций варьируемых параметров показаны на рисунке 4 а и б, соответственно.

Несмотря на вышесказанное следует заметить, что выбор параметров в (11) не может быть все же осуществ-

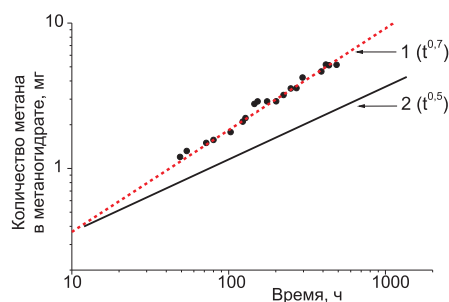


Рис. 2. Количество метана, образовавшегося в зависимости от времени, в метаногидрате, сформированном в образце пенистой структуры (•). Линия (1) соответствует зависимости

$P(t) \sim t^{0.7}$, линия (2) – $P(t) \sim t^{0.5}$.

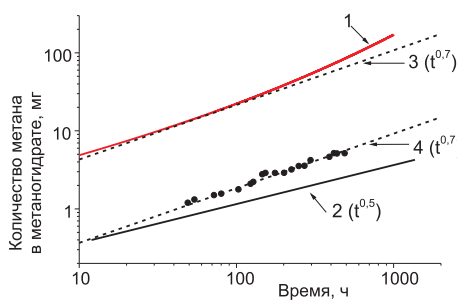


Рис. 3. Экспериментальные точки и их аппроксимация уравнением (8). Линия 1 – кривая зависимости количества метана в метаногидрате от времени, рассчитанная по уравнению (8) при

$D = 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ и $r_0 = 75 \text{ мкм}$; • – экспериментальные точки; линия 2 соответствует степенной зависимости с показателем степени $n = 0.5$; линии 3 и 4 соответствуют степенной зависимости с показателем степени $n = 0.7$.

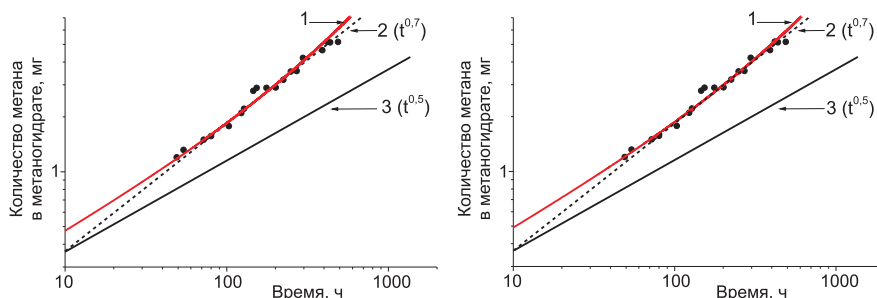


Рис. 4. Экспериментальные точки и их аппроксимация уравнением (11). Линия 1 – кривая зависимости количества метана в метаногидрате от времени, рассчитанная по уравнению (11) (а) при $D = 5 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, $r_0 = 10 \text{ мкм}$; $r_1 = 500 \text{ мкм}$, $\alpha = 0.05/0.95$ (б) при $D = 5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, $r_0 = 3 \text{ мкм}$; $r_1 = 170 \text{ мкм}$, $\alpha = 0.05/0.95$; • – экспериментальные точки; линия 2 соответствует степенной зависимости с показателем степени $n = 0,7$; линия 3 соответствует степенной зависимости с показателем степени $n = 0,5$.

лен совершенно произвольным образом. Так, если выбрать коэффициент диффузии такого порядка, который соответствует верхней границе диапазона, представленного в работах (Makogon, 1985; Kuhs et al, 2006), то ни при каких комбинациях остальных параметров не удастся получить удовлетворительного соответствия теоретических расчётов экспериментальным данным. Оказывается, что для согласования теоретических расчётов и экспериментальных данных необходимо полагать коэффициент диффузии порядка $10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, что соответствует нижней границе диапазона, представленного в литературе, или ниже этого значения.

Выводы

В данной работе предлагается оригинальная методика создания пенистой структуры в системе метан-вода, хорошо пригодная для быстрого приготовления значительного количества метаногидрата.

По данным ЯМ релаксации получены данные по кинетике образования метаногидрата во вспененной системе метан-вода. Установлено, что вид полученной кинетической кривой аппроксимируется степенной зависимостью с показателем степени $n \approx 0.7$, которая не соответствует зависимости, характерной для нормального диффузионного процесса.

Высказана гипотеза, что полученный экспериментальный результат связан с большой локальной кривизной поверхности пленки образующегося метаногидрата, обусловленной пенистой структурой исследуемого образца.

Предложена простая модель, описывающая процесс роста метаногидрата на поверхности газонаполненных сфер.

Показано, что для более полного согласования данных расчёта с экспериментальными, необходимо допустить, чтобы наряду со сферами малого радиуса существовали соединенные с ними газонаполненные сферы существенно большего радиуса, которые играют роль своеобразных локальных резервуаров газообразного метана для обеспечения быстрого роста метаногидрата на поверхности сфер (пузырьков) малого радиуса.

Авторы выражают благодарность ООО «Технологическая компания Шлюмберже» за оказанную помощь и содействие.

Работа выполнена при поддержке проекта ТНГ 218, дог. № 13.G25.31.0025.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАСПОЗНАВАНИЯ СИГНАЛОВ К КЛАССИФИКАЦИИ ТЕРМОГРАММ СКВАЖИН

В статье описывается подход к классификации термограмм скважин на основе метода распознавания сигналов. Термограммы классифицируются по наличию в них температурных аномалий определенного вида. Для идентификации аномалий в термограммах используется вейвлет-анализ.

Ключевые слова: термограмма скважины, температурная аномалия, вейвлет-анализ.

Введение

Термограммы скважин (зависимости температуры от глубины) отличаются очень широким разнообразием по форме и абсолютному значению температуры на одинаковых абсолютных отметках глубины (Христофоров и др., 2005). Если не учитывать процессы перераспределения температуры в скважине, связанные с её техническим состоянием и предысторией, то можно сказать, что на форму термограммы в первую очередь влияет глубинный тепловой поток Земли, теплофизические свойства горных пород и движение подземных флюидов. Проходя сквозь неоднородные по составу и свойствам слои, тепловой поток создает неповторимый, присущий только этому геологическому разрезу температурный «слепок», в котором запечатляются в виде отдельных особенностей все детали разреза и процессов, происходящих в нём.

До настоящего времени интерпретация термограмм проводится на основе их визуального анализа. В большинстве случаев этого оказывается вполне достаточно для того,

чтобы решать широкий круг вопросов. Например, контролировать состояние скважины и прискважинного пространства, осуществлять контроль за текущим состоянием процесса разработки месторождения или прогнозировать перспективы нефтегазоносности регионов (Христофорова и др., 2008). Установленный эмпирически набор закономерностей в распределении температуры в скважинах в ряде случаев позволяет определить количественные характеристики земных недр такие, как величина теплового потока из недр, его конвективная составляющая, теплопроводность горных пород в естественных условиях, направление и скорость движения насыщающих породы флюидов и т.д.

Сравнительная простота получения результатов при таком способе «чтения» термограмм может привести к ложному выводу о его достаточности. Термограммы, измеренные в разное время в разных скважинах, могут обнаруживать одинаковые особенности или, напротив, не содержать их. Особенности одного и того же происхожде-

Окончание статьи А.А. Иванова, М.Д. Залялютдиновой, В.Д. Скирды, С.С. Сафонова «Особенности роста метаногидрата в воде пенистой структуры»

Литература

Дядин Ю.А., Гушин А.Л. Газовые гидраты. *Сороковский Обзорный Журнал*. N3. 1998. 55-64.

Englegos P., Kalogerakis N., Dholabhai P.D., Bishnoi P.R. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*. V42. N11. 1987. 2647-2658.

Hao W., Wang J., Fan S. Study on methane hydration process in a semi-continuous stirred tank reactor. *Energy Conversion and Management*. V48. 2007. 954-960.

Kleinberg R.L., Flaum C., Griffin D.D., Brewer P.G., Malby G.E., Peltzer E.T., Yesinowski J.P. Deep sea NMR: Methane hydrate growth habit in porous media and its relationship to hydraulic permeability, deposit accumulation, and submarine slope stability. *Journal of Geophysical Research*. V108. N10. 2003. 2508-2525.

Kuhs W.F., Staykova D.K., Salamatin A.N. Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders. *Journal of Physical Chemistry B*. V110. 2006. 13283-13295.

Lekse J., Taylor C.E., Ladner E.P. Effect of bubble size and density on methane conversion to hydrate. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. V56. 2007. 97-100.

Makogon Y.F. Gas hydrates: prevention of their formation and utilization. Moscow: Nedra. 1985.

Max M.D., Pellenbarg R.E. Hydrate-based fuel storage and transport media: potential impact. *Proceedings Fuel Chemistry Division of the American Chemical Society*. CA. 1997. 463-466.

Takahashi M., Kawamura T., Yamamoto Y., Ohnari H., Himuro S., Shakutsui H. Effect of shrinking microbubble on gas hydrate formation. *Journal of Physical Chemistry B*. V107. N10. 2003. 2171-2173.

A.A. Ivanov, M.D. Salyalyutdinova, V.D. Scirda, S.S. Safonov.
Methane hydrate growth habit in foamed water.

In the given work results of experimental researches of methane hydrate growth in foamed water are presented. The original technique of preparation of such foamy structure is offered and tested. The simple theoretical model describing process of growth of hydrate at bubbles surface of foamy structure is offered. On the basis of the calculations spent according to offered model, some parameters of foamy structure are estimated and features of interaction of separate elements of such system are considered at methane hydrate growth.

Keywords: gas hydrates, methane hydrate, methane hydrate growth kinetics, NMR.

Анатолий Александрович Иванов
инженер кафедры молекулярных систем,

Миляуша Дамировна Залялютдинова
сотрудник кафедры молекулярных систем

Владимир Дмитриевич Скирда
д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедры молекулярных систем
Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18. Тел.: (843) 292-75-99.

Сергей Сергеевич Сафонов
PhD, начальник исследовательского отдела ООО «Технологическая компания Шлюмберже»

101000, Москва, пер. Огородная Слобода, 5А.
Тел.: (843) 292-75-99.