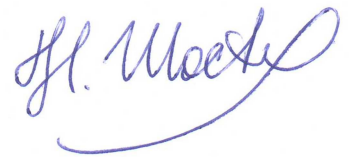


На правах рукописи



Шостак Никита Андреевич

**ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ  
КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ КУБИЧЕСКИХ СТРУКТУР**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Нальчик – 2026

Диссертационная работа выполнена в ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

**Научный консультант:** **Запорожец Евгений Петрович**  
доктор технических наук

**Официальные оппоненты:** **Гималтдинов Ильяс Кадирович**,  
член-корреспондент АН РБ, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа)

**Стрижак Павел Александрович**,  
доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией тепломассопереноса ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск)

**Чернов Андрей Александрович**,  
доктор физико-математических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории синтеза новых материалов ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск)

**Ведущая организация:** ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»; обособленное подразделение – Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук (г. Якутск)

Защита состоится «06» ноября 2026 года в 15<sup>00</sup> час. на заседании диссертационного совета 24.2.308.01 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и на сайте <https://diser.kbsu.ru/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, профессор

**А.А. Дышеков**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Процессы образования и диссоциации клатратных гидратов представляют собой самостоятельную задачу физики конденсированного состояния, находящуюся на пересечении термодинамики конденсированных сред, кинетики фазовых переходов и физики многофазных систем с упорядоченной микроструктурой.

Несмотря на значительный объем экспериментальных данных по равновесным условиям и характеристикам гидратообразующих систем, до настоящего времени отсутствует согласованное описание, позволяющее связать молекулярные характеристики гидратообразователей с макроскопическими параметрами фазовой устойчивости и кинетики перехода.

Основная причина заключается в том, что существующие модели отражают отдельные стороны явления:

- статистико-термодинамическая модель ван-дер-Ваальса – Платтеу (и ее модификации) описывает фазовые равновесия, но не учитывает кинетику и метастабильные состояния;
- классическая теория нуклеации не воспроизводит многоступенчатый характер гидратообразования;
- методы молекулярной динамики не обеспечивают прямого перехода от атомистического описания к макроскопическим условиям реальных гидратных систем.

Отсутствие согласованной теории ограничивает возможность надежного прогноза фазовых переходов и тепловых эффектов в технологических и природных процессах – при добыче, транспортировке и хранении углеводородного сырья, фракционировании многокомпонентных сред, деминерализации вод, концентрировании пищевых продуктов, а также в геофизике и климатологии.

В связи с этим актуальна задача развития теоретических основ и разработки комплекса физико-математических моделей, обеспечивающих единое и согласованное описание процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур и позволяющих выполнять расчеты с высокой степенью согласованности с экспериментальными данными в широком диапазоне термобарических условий.

Актуальность и востребованность исследования подтверждаются его выполнением при поддержке гранта РФФИ № 16-38-60108 (2016–2018 гг.) и стипендий Президента РФ (2018–2022 гг.), направленных на развитие методов моделирования процессов образования и диссоциации гидратов.

### **Цель диссертационной работы**

Создание и обоснование единого комплекса физико-математических моделей, объединяющего микро- и макроуровни описания процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур КС-I и КС-II газообразных и жидких гидратообразователей в широком диапазоне термобарических условий, на основе принципов энергетического подобия и положений статистической физики и неравновесной термодинамики, с учетом кинетических и метастабильных особенностей процессов.

### **Задачи, решаемые в диссертационной работе:**

1. Анализ и систематизация современного состояния теоретических и экспериментальных исследований процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур.

2. Разработка физико-математической модели процесса образования гидратов кубических структур для гидратообразователей различных агрегатных состояний на основе принципа энергетического подобия с процессом адсорбции.

3. Установление зависимостей равновесных термобарических условий фазовых состояний гидратообразующих систем и формирование системы безразмерных параметров и критериев, связывающих микроструктурные характеристики гидратов с термодинамическими, кинетическими и механическими величинами.

4. Теоретические исследования кинетики гидратообразования, включая распределение компонентов в формирующемся гидрате и окружающей среде, учет неравновесных и диффузионных ограничений.

5. Разработка физико-математических моделей процессов термобарической диссоциации целостных и механически разрушенных гидратов с учетом проявления их метастабильных состояний и установление критериев их термодинамической и механической устойчивости при тепловых и депрессионных воздействиях.

## Научная новизна

1. Впервые разработан согласованный комплекс физико-математических моделей и методов расчета характеристик процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур КС-I и КС-II, ориентированный на их описание как каркасных конденсированных систем с упорядоченной структурой и включенной фазой. Разработанный комплекс объединяет микроуровень (энергетические параметры включения молекул, формирования гидратного каркаса и заполнения полостей) и макроуровень описания явления (фазовые равновесия, кинетика, термобарические превращения и механическая устойчивость), обеспечивая последовательную связь молекулярных параметров с закономерностями фазовых переходов.

2. Впервые в рамках разработанной физико-математической модели сформулирована и теоретически обоснована гипотеза о псевдосжиженном состоянии поглощенных молекул в полостях гидратной решетки, а также о возможности учета в модели дополнительного вклада молекул воды в баланс заполнения полостей, что уточняет физическую интерпретацию молекулярного механизма гидратообразования.

3. Получены новые зависимости и расчетные соотношения, обеспечивающие согласованное описание процесса гидратообразования, в т.ч. для определения:

3.1 молекулярных параметров гидратов с учетом дополнительного вклада молекул воды в баланс заполнения полостей кристаллических решеток;

3.2 энергетических параметров формирования кристаллических структур;

3.3 температуры образования льдоподобных ассоциатов воды в атмосфере гидратообразователя в зависимости от давления;

3.4 характеристического геометрического параметра элементарной ячейки кристаллических решеток структур КС-I и КС-II;

3.5 параметров кинетики процесса при различных режимах тепло- и массообмена.

Показано, что расхождение расчетных и экспериментальных данных в среднем составляет 1,70 % по молекулярным и 1,96 % по энергетическим параметрам, а для характеристического размера элементарной ячейки не превышает 0,09 %.

4. Разработана модель распределения компонентов между гидратом и окружающей средой, основанная на положениях неравновесной термодинамики. Впервые введен параметр неравновесности, количественно характеризующий степень завершенности фазового превращения и обеспечивающий связь между скоростью фазового превращения, тепловыми потоками, массопереносом и составом взаимодействующих фаз.

5. Впервые в рамках разработанной модели введены псевдокритические и приведенные параметры гидратообразования, взвешенные по молярной поляризуемости компонентов, что позволило предложить физически обоснованный корреляционный подход к описанию термобарических условий гидратообразования и распространить идеи закона соответственных состояний на область гидратных систем.

6. Установлены закономерности температурных диапазонов и математические зависимости равновесных термобарических параметров фазовых состояний системы, отличающиеся широкими диапазонами применимости в пределах исследованных условий и высокой степенью согласованности с экспериментальными данными. По данным верификации среднее отклонение по температуре составляет 0,14 % для 21 индивидуальной газообразной системы, 0,11 % для 9 жидких гидратообразователей в рассмотренных системах, 0,11 % для бинарных систем, 0,19 % для трехкомпонентных и около 1,1 % для четырехкомпонентных систем.

7. Разработаны и теоретически обоснованы физико-математические модели процессов термобарической диссоциации целостных и механически разрушенных гидратов, учитывающие метастабильные состояния, а также критерии термодинамической и термомеханической устойчивости гидратной фазы.

8. На основании разработанных моделей процессов термобарической диссоциации установлены закономерности и получены математические зависимости, позволяющие определять механическое состояние гидратов при депрессионном воздействии, а также количество диссоциирующего гидрата при изотермическом, изобарном и комбинированном воздействии с учетом метастабильных состояний. Показано, что в исследованных термобарических условиях скорость диссоциации механически разрушенного гидрата превышает скорость диссоциации целостного на 30–60 %.

**На защиту выносятся:**

1. Разработанный согласованный комплекс физико-математических моделей процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур КС-I и КС-II, рассматриваемых как каркасные конденсированные системы с включенной фазой, который объединяет микроуровень (энергетические параметры включения молекул, формирования гидратного каркаса и заполнение полостей) и макроуровень описания (фазовые равновесия, кинетика, термобарические превращения и механическая устойчивость) и обеспечивает последовательную связь молекулярных параметров с макроскопическими характеристиками гидратных систем.

2. Физико-математическая модель образования клатратных гидратов газообразных и жидких гидратообразователей, основанная на принципе энергетического подобия с процессом адсорбционного включения молекул в полости водного каркаса, в рамках которой учитываются гипотеза о псевдосжиженном состоянии поглощенных молекул в полостях гидратной решетки и возможность учета дополнительного вклада молекул воды в баланс заполнения полостей, что позволяет количественно описывать молекулярные и энергетические параметры гидратообразования.

3. Новые зависимости и расчетные соотношения, устанавливающие связь между молекулярными параметрами гидратной структуры (энергетикой процесса, параметром решетки, молярной поляризуемостью), равновесными, энергетическими и кинетическими характеристиками системы, включая зависимости для молекулярных и энергетических параметров гидратов, характеристического параметра элементарной ячейки структур КС-I и КС-II, равновесных термобарических параметров, а также безразмерные параметры и критерии, обеспечивающие режимное описание гидратообразования в исследованных диапазонах условий. Показано, что средние отклонения расчетных и экспериментальных данных составляют 1,70 % по молекулярным параметрам, 1,96 % по энергетическим параметрам, не превышают 0,09 % для параметра элементарной ячейки; среднее отклонение по равновесной температуре составляет в среднем 0,14 % для газообразных и 0,11 % для жидких гидратообразователей, 0,11 % для бинарных систем, 0,19 % для трехкомпонентных и около 1,1 % для четырехкомпонентных систем.

4. Модель распределения гидратообразующих компонентов между гидратной фазой и окружающей средой, основанная на положениях неравновесной термодинамики и фазовой кинетики, в которой введен параметр неравновесности, количественно характеризующий степень завершенности фазового превращения и обеспечивающий связь между скоростью гидратообразования, тепловыми потоками, массопереносом и составом взаимодействующих фаз.

5. Псевдокритические и приведенные параметры гидратообразования, взвешенные по молярной поляризуемости компонентов, а также построенный на их основе физически обоснованный корреляционный подход к описанию термобарических условий гидратообразования, обеспечивающий унифицированное рассмотрение индивидуальных и многокомпонентных гидратных систем и распространение идей закона соответственных состояний на область гидратных систем.

6. Физико-математические модели процессов термобарической диссоциации целостных и механически разрушенных гидратов, учитывающие метастабильные состояния и критерии их термодинамической и термомеханической устойчивости, а также установленные на их основе закономерности и математические зависимости, позволяющие определять механическое состояние гидратов при депрессионном воздействии и количество диссоциирующего гидрата при изотермическом, изобарном и комбинированном воздействии с учетом метастабильных состояний. В исследованных термобарических условиях скорость диссоциации механически разрушенного гидрата превышает скорость диссоциации целостного на 30–60 %.

### **Практическая значимость результатов работы**

1. На основе созданного комплекса расчетных методов получено 12 патентов РФ на изобретения, направленных на описание, прогнозирование, предупреждение и управление процессами образования и диссоциации гидратов.

2. Полученные результаты легли в основу ряда технологических решений по контролю фазового состояния гидратообразующих смесей, получивших положительную экспертную оценку и отмеченных международными наградами: золотой медалью Международного салона изобретений и инноваций «Гран-при Эйфель» (г. Париж, Франция, 2019 г.), золотой медалью XXII Международного

салона изобретений «Инвентика-2018» (г. Яссы, Румыния, 2018 г.) и почетным дипломом Университета нефти и газа (г. Плоешти, Румыния, 2018 г.).

3. Разработанные теоретические основы процессов образования и диссоциации гидратов используются в производственной деятельности филиала «Ставропольское УПХГ» ООО «Газпром ПХГ» при установлении термобарических условий образования гидратов и безгидратных режимов работы скважин и наземных систем; в проектных подразделениях ООО «НК «Роснефть» – НТЦ» при разработке документации по обустройству месторождений; в филиале «Краснодар бурение» ООО «Газпром бурение» при составлении и исполнении планов работ по бурению и испытанию скважин; в ООО «Гидронефтегаз» при очистке установок подготовки газа и теплообменного оборудования. Разработанные подходы также используются в учебном процессе РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Пермского национального исследовательского политехнического университета и Кубанского государственного университета.

Полученные результаты также представляют самостоятельную ценность для физики конденсированного состояния, поскольку позволяют анализировать устойчивость и кинетику фазовых переходов в каркасных структурах включения.

**Личный вклад автора** является определяющим в постановке проблемы, формулировке задач, разработке теоретических моделей и интерпретации результатов. Основные теоретические результаты получены лично автором либо при его определяющем участии в 2014–2026 гг.

**Достоверность и обоснованность** научных положений и выводов подтверждаются внутренней непротиворечивостью разработанного комплекса моделей, согласованностью расчетных результатов с опубликованными экспериментальными данными и их апробацией в прикладных задачах.

#### **Апробация результатов работы**

Основные результаты по теме диссертационной работы докладывались и обсуждались на симпозиумах и конференциях, основными из которых являются: VIII Международный симпозиум «Design and synthesis of supramolecular architectures» (г. Казань, 25–29 апреля 2016 г.); XVI Международный семинар по соединениям

включения (г. Казань, 26–30 июня 2017 г.); XI Международная научно-техническая конференция ГЕОПЕТРОЛЬ-2018 (Р. Польша, Закопане-Костелиско, 17–20 сентября 2018 г.); III Международная научная конференция «Наука будущего» (г. Сочи, 14–17 мая 2019 г.); III Международная конференция ICMSIT-III 2022 (г. Красноярск, 15–30 марта 2022 г.); XVIII Ежегодная молодежная научная конференция «Наука Юга России: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 18–29 апреля 2022 г.); IV Международная конференция ФКС-2025 «Физика Конденсированных Состояний» (г. Черногоровка, 2–6 июня 2025 г.); Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы физико-математических наук и искусственный интеллект» (г. Грозный, 19–22 апреля 2026 г.).

### **Публикации результатов работы**

По материалам диссертационной работы опубликовано 68 научных работ, в том числе: 3 монографии, 28 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России, 12 в изданиях, индексируемых в международных информационно-аналитических системах научного цитирования Web of Science и Scopus; 12 патентов на изобретения РФ, 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных; 12 в материалах конференций и прочих изданиях.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 283 страницы, в т.ч. 72 рисунка, 50 таблиц. Список использованных источников включает 374 наименования.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, основные результаты и выводы.

Во **введении** обоснована актуальность работы; сформулированы ее цель и основные задачи; обозначены основные положения, выносимые на защиту; показаны научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В **первой главе** выполнен аналитический обзор современных представлений и математических моделей, описывающих процессы образования и диссоциации клатратных гидратов, а также методов расчета их параметров.

Хронологический анализ показал поэтапное развитие представлений: эмпирико-термодинамический (до 1950 г.), феноменологический (1950–1990-е), молекулярно-динамический (с 1990-х по н.в.). Несмотря на прогресс, объединяющей теории, описывающей процесс на всех уровнях, не создано. Проведенный анализ показал, что большинство существующих моделей ориентированы на описание частных аспектов гидратообразования и не формируют единой теоретической базы.

Термодинамические модели описывают равновесие фаз, но не учитывают кинетику; кинетические требуют эмпирических коэффициентов; молекулярно-динамические подходы ограничены малыми пространственно-временными масштабами; гибридные модели расширяют область описания, однако пока не обеспечивают универсального расчета во всем диапазоне условий.

Несмотря на разнообразие подходов, большинство моделей строится на ряде приближений: принятие равновесного состояния системы, идеализированное представление о структуре гидрата, игнорирование влияния переноса массы и тепла в неравновесных условиях. По этой причине результаты расчетов существенно зависят от диапазона применимости и параметров модели.

Имеющиеся аналитические зависимости, как правило, ограничены рамками лабораторных или промысловых исследований, выполненных для конкретных условий (температур, давлений, компонентных составов). При отклонении от этих условий расхождения расчетных и экспериментальных данных могут достигать десятков процентов. Одной из основных причин таких расхождений является ограниченность используемых термодинамических функций и параметров взаимодействия в моделях сложных многокомпонентных систем. Дополнительную роль играет отсутствие согласованного физического описания процесса образования и роста гидратной фазы, связывающего молекулярно-структурный уровень с макроскопическими характеристиками.

Таким образом, существующие модели носят фрагментарный характер и не позволяют получать воспроизводимые результаты вне экспериментально калиброванных условий. Это определяет необходимость разработки комплексного физико-математического аппарата, обеспечивающего

согласованное описание процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур на микро-, мезо- и макроуровнях, а также расчет их термодинамических, кинетических и механических характеристик в широких диапазонах температур, давлений и компонентных составов.

Во **второй главе** представлены разработанная физико-математическая модель образования гидратов и метод расчета параметров процесса в зависимости от термобарических условий гидратообразующей системы.

В **п. 2.1** процесс образования клатратных гидратов рассматривается как иерархическое самоорганизующееся явление, протекающее в условиях сильной неравновесности и охватывающее несколько масштабных уровней – от молекулярно-структурного до макроскопического.

При термобарических условиях, соответствующих области устойчивости гидратной фазы либо приближающихся к границе этой области, вокруг отдельных молекул гидратообразователя формируются льдоподобные ассоциаты молекул воды (рис. 1).

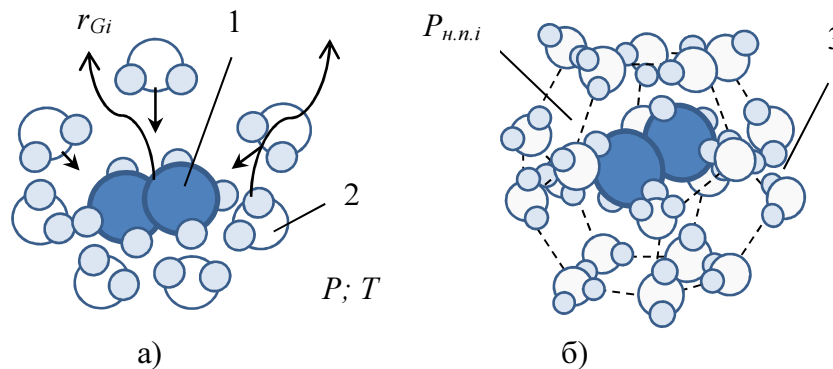


Рисунок 1 – Формирование гидратных полостей:

1 – молекула гидратообразователя; 2 – молекула воды; 3 – льдоподобные ассоциаты;  $P, T$  – давление и температура системы;  $P_{н.п.}$  – давление насыщенного пара поглощаемого компонента;  $r_{Gi}$  – энергия поглощения  $i$ -го компонента единичной полостью

Под льдоподобными ассоциатами понимаются короткоживущие водносвязанные кластеры с локальным порядком, не являющиеся отдельной термодинамической фазой.

В отличие от большинства существующих моделей, описывающих образование гидратов в терминах равновесной термодинамики или эмпирических зависимостей, предложенная модель исходит из микроскопических представлений о структурировании воды в льдоподобные ассоциаты и их энергетическом взаимодействии с молекулами гидратообразователя. Такой подход позволяет связать макроскопические параметры системы (давление, температура, состав) с молекулярными механизмами образования гидратной фазы и тем самым обеспечивает согласованное описание равновесных, неравновесных и метастабильных состояний в рамках рассматриваемого класса систем.

Процесс формирования гидратных полостей в рамках принятой модели рассматривается как энергетически подобный локализованному включению молекулы гидратообразователя в формирующуюся водородносвязанную матрицу. Аналогия с адсорбцией носит ограниченный модельный характер и используется для статистико-физического описания распределения молекул по полостям. Вместе с тем, в отличие от классической адсорбции на твердых поверхностях, в гидратных системах заполнение полостей протекает кооперативно и связано с перестройкой водородной сети.

Суммарный энергетический эффект включает вклад перестроения водной матрицы, включения молекул гидратообразователя и формирования кристаллического каркаса.

При формировании кристаллической решетки в полостях возникает локальное высокоплотное состояние включенного компонента. В зависимости от соотношения температуры и давления с критическими параметрами гидратообразователя это состояние может быть интерпретировано как близкое к конденсированному либо к сверхкритически уплотненному. При этом речь идет не о самостоятельной фазе внутри полости, а об эффективном локальном «псевдосжиженном» состоянии включенной молекулы, близком по локальной плотности и характеру межмолекулярных взаимодействий к конденсированному состоянию, но не образующему отдельной непрерывной фазы.

В рамках разработанной модели допускается возможность частичного заполнения свободных от гидратообразователя полостей молекулами воды, что

вводится как специальная рабочая гипотеза для уточнения молекулярных и энергетических параметров гидратной фазы. Водный компонент в системе может присутствовать как в конденсированной, так и в паровой фазе. При необходимости паровая составляющая воды путем конденсации и кристаллизации либо путем десублимации может участвовать в построении гидратной решетки.

Локализованному включению молекулы в полость соответствует обратный процесс ее выхода из полости. Тепловой эффект включения определяется положением термобарических условий относительно линии насыщения и критических параметров гидратообразователя. При температуре большей и давлении меньшем критического в полости реализуется режим, близкий к насыщенному состоянию, и вклад теплового эффекта определяется изменением энтальпии при переходе к этому состоянию. В сверхкритической области тепловой эффект определяется изменением термодинамических функций состояния компонента при переносе из объема в гидратную полость.

### ***Определение молекулярных параметров гидратов***

Показательная характеристика гидратов, отражающая его структуру и содержание в ней молекул воды и газа, выражается гидратным числом, в котором в отличие от известных выражений учитывается количество поглощенных полостями молекул водяного пара (когда молекулы воды могут вносить вклад в баланс заполнения полостей), имеет вид:

$$n_{\zeta} = \frac{m_{L_{\zeta}} + m_{V_{\zeta}}}{b_{s_{\zeta}} \cdot \theta_{s_{\zeta}} + b_{l_{\zeta}} \cdot \theta_{l_{\zeta}}}. \quad (1)$$

В формуле (1) индексы  $s$  и  $l$  – малые и большие гидратные полости; индекс  $\zeta$  обобщает обозначения типов кристаллических структур гидратов;  $m_{L_{\zeta}}$  – число молекул воды в кристаллической решетке ячейки гидратов структур КС-I ( $m_{L_I} = 46$ ) и КС-II ( $m_{L_{II}} = 136$ );  $b_{s_{\zeta}}$ ,  $b_{l_{\zeta}}$  – количества малых ( $b_{s_I} = 2$ ,  $b_{s_{II}} = 16$ ) и больших ( $b_{l_I} = 6$ ,  $b_{l_{II}} = 8$ ) полостей в ячейках кристаллических решеток, соответственно, структур КС-I или КС-II;  $\theta_{s_i}$  и  $\theta_{l_i}$  – степени заполнения  $i$ -ым компонентом малых и больших полостей;  $m_{V_{\zeta}}$  – число молекул водяного пара, учитываемого в балансе заполнения полостей:

$$m_{V_{I,II}} = l_{M_{II,II}} \cdot \frac{C_{M_{II,II}} \cdot f_g}{1 + C_{M_{II,II}} \cdot f + C_{M_{II,II}} \cdot f_g} +$$

$$+ l_{G_{II,II}} \cdot \frac{C_{G_{II,II}} \cdot f_g}{1 + C_{G_{II,II}} \cdot f + C_{G_{II,II}} \cdot f_g}, \quad (2)$$

где  $f$  и  $f_g$  – фугитивность гидратообразователя при образовании гидрата и поглощаемого водяного пара, Па.

Степени заполнения  $i$ -ым компонентом гидратообразователя малых  $\theta_{s_i}$  и больших  $\theta_{l_i}$  полостей в кристаллических решетках определяются из совмещенных уравнений И. Ленгмюра и Дж. Дальтона для гидратных структур:

$$\theta_{s,l_i} = \frac{C_{s,l_i} \cdot f}{1 + \sum_i C_{s,l_i} \cdot f}, \quad (3)$$

где  $C_{s_i}$  и  $C_{l_i}$  – константы Ленгмюра малых и больших полостей, Па<sup>-1</sup>.

При этом физический смысл параметров интерпретируется шире, чем в классической теории адсорбции: константа Ленгмюра может отражать не только энергию взаимодействия «гость–каркас», но и вклад упругих, ориентационных и кооперативных эффектов водородной сети. Количество уравнений для их определения равняется числу гидратообразователей, входящих в полости кристаллических решеток структур.

Количество молекул  $i$ -го компонента гидратообразователя, поглощенных полостями кристаллических решеток гидратных структур:

$$m_{G_i} = b_{s_i} \cdot \theta_{s_i} + b_{l_i} \cdot \theta_{l_i}, \quad (4)$$

Молярные массы гидратов, кг/моль:

$$M_\zeta = \frac{M_L \cdot (m_{L_\zeta} + m_{V_\zeta}) + \sum_{i=1}^{k_\zeta} m_{G_i} \cdot M_{G_i}}{m_{L_\zeta} + b_{s_\zeta} + b_{l_\zeta}}, \quad (5)$$

Плотности гидратов, кг/м<sup>3</sup>:

$$\rho_\zeta = \frac{M_L \cdot (m_{L_\zeta} + m_{V_\zeta}) + \sum_{i=1}^{k_\zeta} m_{G_i} \cdot M_{G_i}}{N_A \cdot h_\zeta^3}, \quad (6)$$

где  $M_L$  и  $M_{G_i}$  – молярная масса воды, кг/моль; молярная масса  $i$ -го гидратообразователя, кг/моль;  $N_A$  – число Авогадро;  $h_{\zeta}$  – характерный размер ячеек кристаллических решеток гидратов в квазигармоническом приближении с учетом эффективной ангармонической составляющей описывается через температурную зависимость коэффициента теплового расширения и приводится к виду:

$$h_{\zeta} = \sum_{i=1}^{k_{\zeta}} \left( Y_{\zeta_i} \cdot h_{0\zeta_i} + Y_{\zeta_i} \cdot h_{1\zeta_i} \cdot T + Y_{\zeta_i} \cdot h_{2\zeta_i} \cdot T^2 \right). \quad (7)$$

Значения коэффициентов  $h_{0\zeta_i}$  – равновесного размера решетки, характеризующего жесткость водородных связей,  $h_{1\zeta_i}$  – термоупругости, характеризующей линейное тепловое расширение и  $h_{2\zeta_i}$  – ангармонической компоненты теплового расширения, можно трактовать как макроскопические индикаторы молекулярно-структурных взаимодействий.

Для некоторых компонентов получены автором и сведены в табл. 1.

Таблица 1 – Значения коэффициентов для уравнения (7)

Гидратообразователь	$h_{0\zeta_i}, \text{Å}$	$h_{1\zeta_i}, \text{Å/K}$	$h_{2\zeta_i}, \text{Å/K}^2$
метан (КС-I)	11,818	$2 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6}$
метан (КС-II)	16,762	$13 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6}$
этан (КС-I)	11,854	$5 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
диоксид углерода (КС-I)	11,812	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
ксенон (КС-I)	11,834	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
ксенон (КС-II)	16,790	$15 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$
пропан (КС-II)	17,085	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
изо-бутан (КС-II)	17,143	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
азот (КС-II)	17,074	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
сероводород (КС-II)	16,751	$14 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$
HCFC-141b (КС-II)	17,213	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$

### ***Определение энергетических параметров гидратов***

Вторая часть модели направлена на количественную оценку энергетического баланса образования гидратных структур. Это ключевой аспект, поскольку даже при сходных равновесных температурах гидратообразователи демонстрируют существенные различия в тепловых эффектах.

Энергетические процессы и их энтальпийные характеристики при формировании элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов могут быть описаны в рамках закона Гесса для следующих исходных состояний системы:

- газообразный гидратообразователь – твердая фаза воды (лед)

$$\Delta H_1 = Q_s \pm E_{ice-h} \cdot n, \quad (8)$$

- газообразный гидратообразователь – жидкая фаза воды

$$\Delta H_2 = Q_s + (H_{ice} \pm E_{i-h}) \cdot n = H_1 + H_i \cdot n, \quad (9)$$

- жидкий гидратообразователь – жидкая фаза воды

$$\Delta H_3 = Q_s + (H_{ice} \pm E_{i-h}) \cdot n + L = H_2 + L. \quad (10)$$

В уравнениях (8) – (10):

-  $E_{i-h}$  – удельная энергия перестроения льда в гидратную решетку (знак «+» означает экзотермический процесс, знак «-» – эндотермический);  $H_{ice}$  – удельная энергия образования льда из жидкой воды;  $L$  – удельная энергия испарения гидратообразователя;  $Q_s$  – удельная энергия поглощения молекул гидратообразователя полостями гидратов.

Энергетический эффект включения молекул в полости гидратной структуры:

$$Q_s = \frac{\sum_i (m_{G_i} \cdot r_i) + m_{V_s} \cdot r}{\sum_j b_{l_j}}, \quad (11)$$

где  $r$  и  $r_i$  – соответственно, удельная теплота поглощения паров воды и  $i$ -го гидратообразователя, которая рассчитывается по выражению:

- для докритических условий

$$r_G = r + C_p \cdot T, \quad (12)$$

- для сверхкритических условий и жидких гидратообразователей

$$r_G = I + C_p \cdot T, \quad (13)$$

где  $r$  – теплота конденсации газа при давлении гидратообразующей системы, кДж/моль;  $C_p$  – изобарная теплоемкость при температуре и давлении гидратообразующей системы, кДж/моль·К;  $I$  – энтальпия газа при температуре и давлении гидратообразующей системы, кДж/моль.

Практически, влияние природы гидратообразователя на величину теплоты поглощения проявляется не только через геометрический фактор, но и поляризуемость молекул (что будет показано далее), которая определяет вклад индуцированных взаимодействий.

Удельная энергия образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды может быть определена по зависимости в термобарических условиях процесса гидратообразования:

$$H_{ice} = C_{ice} \cdot T_w - \kappa, \quad (14)$$

где  $C_{ice}$  – теплоемкость льда, кДж/(моль·К);  $\kappa$  – удельная теплота кристаллической решетки (3,06 – 4,07 кДж/моль для различных условий);  $T_w$  – температура формирования льдоподобных ассоциатов молекул воды в присутствии гидратообразователя:

$$T_w = 273,16 - \frac{M_a}{M_g} \cdot (\xi \cdot P + \psi \cdot P^2), \quad (15)$$

где  $M_a$  и  $M_g$  – молекулярные массы воздуха и гидратообразователя; регрессионные коэффициенты  $\xi = 0,0731$  К/МПа (соотношение объемного и энтальпийного вкладов);  $\psi = 0,0002$  К/МПа<sup>2</sup> (поправка на давление).

Расчет величины  $T_w$  с точностью до 0,01 К по (15) может выполняться в диапазоне давлений до 212,9 МПа. Величина  $T_w$  существенно снижается с повышением давления и уменьшением молекулярной массы гидратообразователя.

Подставляя (15) в (14):

$$H_{ice} = H_{ice_0} - 0,16554 \cdot P_w - 0,00045 \cdot P_w^2, \quad (16)$$

где  $H_{ice_0}$  – удельная теплота образования льдоподобных ассоциатов молекул воды при температуре 273,15 К (6,02 кДж/моль).

Процесс перестроения ледяной решетки в гидратную может быть экзотермическим или эндотермическим. На основе анализа экспериментальных данных автором установлено, что при температуре гидратообразования, соответствующей первой квадрупольной точке, энергия перестроения льда в гидратную решетку принимает различные значения для гидратообразователей: метана – 1,10 кДж/моль, этана – 0,88 кДж/моль, этилена – 1,28 кДж/моль, сероводорода – 1,20

кДж/моль, диоксида серы – 0,33 кДж/моль, азота – 0,80 кДж/моль, кислорода – 0,75 кДж/моль, пропана – минус 0,59 кДж/моль, изобутана – минус 0,32 кДж/моль.

Важно подчеркнуть, что энергия перестроения решетки не является универсальной константой, а зависит от типа гидратообразователя. Это связано с тем, что поглощенная молекула индуцирует локальные деформации водородной сети, влияет на ангармоничность колебаний O...O расстояний, а также изменяет статистическое распределение ориентационных состояний.

Использование зависимостей (8)–(16) позволяет рассматривать гидратообразование не только как фазовый переход, но и как совокупность микроскопических актов включения молекул в полости и перестройки структуры.

*Верификация* выполнялась сравнением вычисленных и экспериментальных значений молекулярных и энергетических параметров гидратов. Показано, что среднее расхождение расчетных и экспериментальных данных составляет 1,70 % по молекулярным и 1,96 % по энергетическим параметрам, а для многокомпонентных гидратов – соответственно, 0,88 и 2,29 %, что подтверждает высокую степень согласованности разработанной модели с экспериментом.

### ***Принцип выбора методик расчета констант Ленгмюра***

Принятие того, что процесс гидратообразования подобен физической адсорбции позволило использовать при разработке метода расчета молекулярных и энергетических параметров этого процесса физические и математические закономерности, в которых используются константы Ленгмюра, определяемые либо с использованием потенциала сил межмолекулярного взаимодействия, либо по упрощенным методикам.

Разработанный автором принцип выбора оптимальных методик расчета констант Ленгмюра заключается в сопоставлении различных аппроксимаций потенциалов межмолекулярного взаимодействия (Леннарда-Джонса, Кихары, Штокмайера) с экспериментально верифицированными данными. Это позволяет выбирать расчетные схемы, обеспечивающие наилучшее согласование с экспериментально проверяемыми энергетическими характеристиками в исследованных диапазонах условий в широких диапазонах давлений.

Созданный физико-математический аппарат объединяет макроскопические уравнения баланса с молекулярно-структурными параметрами, описывающими вероятность образования гидратных кластеров. Это формирует основу для последующего описания фазовых состояний гидратообразующих систем и определения их равновесных термобарических параметров.

В третьей главе представлены математические модели фазовых состояний гидратообразующих систем и методы расчета их равновесных термобарических параметров. Моделирование выполнено в виде системы функциональных зависимостей, разделяющих области фазовой диаграммы на три термобарических диапазона, ограниченных квадрупольными точками и смежными характерными областями фазовой диаграммы. Такой подход позволяет согласованно описывать равновесные условия образования, существования и диссоциации гидратной фазы в различных областях диаграммы состояния.

Схема условий образования, существования и диссоциации гидратов представлена на рис. 2. Равновесные линии ограничены нижней и верхней квадрупольными точками с координатами  $T_0, P_0$ , соответственно. В квадрупольной точке II равновесная кривая гидратообразования пересекается с линией конденсации гидратообразователя.

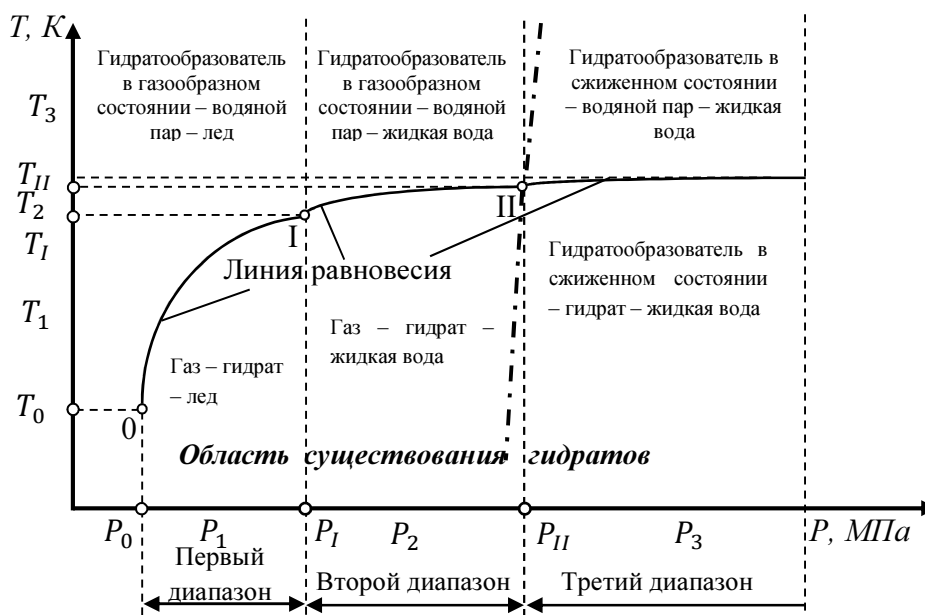


Рисунок 2 – Схема условий образования, существования и диссоциации гидратов

Штрихпунктирная линия на рис. 2 соответствует границе конденсации гидратообразователя и отделяет область условий, в которой необходимо учитывать влияние его конденсированного фазового состояния на форму равновесной кривой.

### *Модель фазовых состояний систем индивидуальных гидратообразователей*

В отличие от термодинамических подходов предложенный метод представляет собой полуэмпирическую параметризацию экспериментальных равновесных данных функциональными зависимостями, отражающими нелинейный характер изменения давления и температуры в различных областях фазовой диаграммы. Разбиение на диапазоны задается топологией фазовой диаграммы и положением квадрупольных точек, что обеспечивает корректное описание различий в форме равновесной кривой и в характере ее изменения в разных областях условий. Такой подход можно отнести к эмпирико-аналитическим моделям, в которых параметры уравнений имеют полуэмпирическую природу.

Формализуя равновесные термобарические параметры, автором выявлено, что температура гидратообразования индивидуальных веществ изменяется:

- в первом диапазоне по степенной зависимости вида

$$T_1 = a \cdot P_1^b \quad (17)$$

- во втором диапазоне по логарифмической зависимости вида

$$T_2 = c \cdot \ln P_2 + d \quad (18)$$

- в третьем диапазоне по полиномиальной зависимости вида

$$T_3 = A + B \cdot P_3 + \Gamma \cdot P_3^2 \quad (19)$$

Выделение трех диапазонов температурной зависимости отражает различие в механизмах гидратообразования при переходе от областей устойчивости гидрата к промежуточным условиям. Эти зависимости были подтверждены анализом кривых равновесия, построенных по литературным и экспериментальным данным.

В (17) – (19) температура  $T$  выражается в К, давление  $P$  – в МПа.

Автором получены значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $\Gamma$  для 21 индивидуального гидратообразователя, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Численные значения коэффициентов в уравнении (19)

Гидратообразователь	$a$	$b$	$c$	$d$	$A$	$B$	$\Gamma$	$\alpha, \text{Å}^3$
Азот	177,03	0,1612	10,8430	242,36	-	-	-	1,740
Аргон	202,61	0,1376	8,5959	254,47	295,47	0,0289	-0,0001	1,641
Ацетилен	285,68	0,0855	8,4267	277,84	-	-	-	3,300
<i>i</i> -бутан	316,27	0,0669	4,7714	283,57	275,4	0,0406	-0,0009	9,000
Водород	284,09	0,0771	10,0020	217,31	-	-	-	0,790
Диоксид серы	297,10	0,0257	6,0059	293,36	285,02	-0,0594	0,0102	2,900
Диоксид углерода	268,87	0,0825	7,7675	271,63	283,21	0,0695	-0,0001	2,507
Метан	247,60	0,1008	9,0026	265,01	-	-	-	2,600
Моноксид углерода	188,04	0,1410	12,1020	240,79	-	-	-	2,200
Кислород	197,81	0,1324	8,8734	250,98	-	-	-	1,580
Криптон	267,34	0,0777	9,7625	270,49	-	-	-	2,484
Ксенон	319,97	0,0844	10,066	292,08	309,32	0,1649	-0,0002	4,044
Оксид азота	273,75	0,0880	8,2387	273,80	-	-	-	1,560
<i>n</i> -пентан	311,28	0,0261	2,2183	285,95	282,54	5,3810	-0,7302	9,500
Пропан	311,38	0,0748	4,4179	281,15	278,29	-0,0133	0,0002	6,200
Пропилен	280,47	0,0354	4,6974	276,73	-	-	-	6,000
<i>n</i> -пропан	328,28	0,0689	7,5757	293,44	-	-	-	4,220
Сероводород	333,72	0,0855	9,5093	295,31	302,46	0,0948	-0,0003	2,970
Хлор	382,83	0,0984	9,6656	305,44	301,82	-0,0031	0,0812	2,180
Этан	288,06	0,0764	7,3668	279,16	287,52	0,1539	-0,0003	4,450
Этилен	284,38	0,0736	7,3788	277,40	-	-	-	4,300

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $\Gamma$  характеризуют термодинамическую модель, адаптированную под фазовое поведение гидратообразователей. Она разделяет вклад собственно гидратообразующих свойств, определяющих форму зависимостей (17)-(18) и базовые параметры равновесия, и вклад, связанный с особенностями области III, отражающий влияние фазового состояния гидратообразователя в диапазоне высоких давлений.

Полученные коэффициенты демонстрируют систематические зависимости от характеристик гидратообразователей, прежде всего от критических параметров и молярной поляризуемости. Коэффициент  $a$  целесообразно рассматривать как интегральный параметр, характеризующий структурно-энергетический вклад молекулы-гостя в положение равновесной кривой. Коэффициенты  $b$  и  $c$  отражают чувствительность равновесной температуры к давлению и, тем самым, косвенно характеризуют особенности смещения равновесия; при росте поляризуемости для ряда гидратообразователей наблюдается тенденция к снижению  $b$ , что соответствует уменьшению барьера формирования устойчивой гидратной фазы. Коэффициент  $d$  менее выраженно, но все же растет с размером молекулы, отражая вклад в энтальпийную часть уравнения, связанную с энергией решетки.

Молярная поляризуемость выступает важным физическим фактором, систематически проявляющимся в значениях коэффициентов наряду с критическими параметрами и эффективным размером молекулы. Это позволяет рассматривать модель не только как описательную, но и как физически интерпретируемую.

Коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $G$  вводятся для гидратообразователей, для которых в рассматриваемых диапазонах необходимо учитывать влияние фазового состояния (в т.ч., конденсационные эффекты и отклонение от «идеального» газа) на форму равновесной кривой.

Кроме того, для гидратообразователей, для которых в рассматриваемых условиях необходимо учитывать влияние конденсированного фазового состояния на форму равновесной кривой, получены значения коэффициентов  $A^*$ ,  $B^*$ ,  $G^*$ , сведенные в табл. 3.

Таблица 3 – Численные значения коэффициентов в уравнении (19) для описания равновесных условий в области влияния конденсации гидратообразователя

Гидратообразователь	$A^*$	$B^*$	$G^*$
Диоксид углерода	221,49	18,5880	-1,0795
Пропан	272,83	1,4646	-0,0716
Изо-бутан	220,1	542,05	-1318,00
Ксенон	237,75	8,8807	0,0000
Сероводород	229,79	47,9810	-6,9482
Хлор	241,30	99,9140	-35,0870

### ***Модель фазовых состояний многокомпонентных гидратообразующих систем***

Для распространения модели на многокомпонентные системы использовано полуэмпирическое правило смешения, позволяющее описывать равновесную температуру гидратообразования смесей, содержащих компоненты с различными критическими параметрами и различной гидратообразующей способностью. В принятом полуэмпирическом правиле, с учетом комбинированного уравнения Дальтона-Рауля равновесная температура образования гидратов многокомпонентных смесей в общем виде определяется из выражений вида:

- для первого диапазона

$$T_1 = \sum_{i=1}^k X_i \cdot T_{i_1}, \quad (20)$$

- для второго диапазона

$$T_2 = \sum_{i=1}^k X_i \cdot T_{i_2}, \quad (21)$$

- для третьего диапазона

$$T_3 = \sum_{i=1}^k X_i \cdot T_{i_3}. \quad (22)$$

В рассматриваемом полуэмпирическом правиле смещения  $X_i$  обозначает мольную долю  $i$ -го компонента в гидратной фазе.

Поскольку координаты характерных точек фазовой диаграммы зависят от природы гидратообразователя, равновесные термические координаты отдельных компонентов могут относиться к разным диапазонам описания.

В этом случае расчет выполняется по комбинированной схеме, где  $T_1, T_2, T_3$  представляют расчетные вклады, полученные по зависимостям для соответствующих подгрупп компонентов, итоговая оценка равновесной температуры задается выражением:

$$T = T_1 + T_2 + T_3. \quad (23)$$

Для систем многокомпонентных гидратообразователей, термобарические условия которых соответствуют критическим условиям не для всех компонентов, введено понятие псевдокритических и приведенных условий гидратообразования. Фазовые диаграммы смесей гидратообразователей (содержащих, в том числе, и негидратообразующие компоненты) описываются сложнее (могут иметь, например, области ретроградной конденсации).

В рамках расширения идей закона соответственных состояний на область гидратных систем псевдокритические параметры гидратообразования вводятся как эффективные термобарические характеристики многокомпонентной системы, формируемые на основе критических параметров индивидуальных компонентов с учетом их мольных долей и молярной поляризуемости  $\alpha_i$ :

$$T_{pc} = \frac{\sum_i X_i \cdot \alpha_i \cdot T_{c_i}}{\sum_i X_i \cdot \alpha_i}. \quad (24)$$

$$P_{pc} = \frac{\sum_i X_i \cdot \alpha_i \cdot P_{c_i}}{\sum_i X_i \cdot \alpha_i}. \quad (25)$$

Введенные псевдокритические параметры представляют собой эффективные термобарические характеристики многокомпонентной гидратообразующей системы, формируемые на основе критических параметров компонентов с учетом их молярной поляризуемости. Тем самым, вклад каждого компонента определяется не только его содержанием в смеси, но и способностью стабилизировать водный каркас за счет индукционно-дисперсионных взаимодействий. В этой постановке молярная поляризуемость используется как физически интерпретируемый весовой фактор, позволяющий учитывать различия в структурно-энергетическом вкладе компонентов. Поляризуемость также влияет на потенциалы межмолекулярного взаимодействия, определяя глубину потенциальной ямы и, следовательно, термодинамическую устойчивость. Таким образом, поляризуемость выступает естественным физическим масштабным фактором, отражающим интенсивность взаимодействия между гидратообразователем и ассоциатами воды.

Введение псевдокритических параметров, взвешенных по молярной поляризуемости, позволяет распространить идеи закона соответственных состояний на область гидратных систем и перейти к более согласованному сопоставлению экспериментальных и расчетных данных для многокомпонентных составов.

Переход к приведенным координатам позволяет представить равновесные условия гидратообразования в обобщенном безразмерном виде и, тем самым, сопоставлять системы различной природы в едином нормированном пространстве.

Учет псевдокритических условий позволяет описывать фазовое поведение многокомпонентных смесей, содержащих компоненты с существенно различными критическими параметрами. Такой подход обеспечивает более корректное описание равновесных кривых в зонах перехода через критические параметры, где наблюдаются особенности растворимости и изменяется наклон линии равновесия.

Таким образом, введение физически обоснованной переменной позволило связать полуэмпирические коэффициенты с молекулярной природой гидратообразователей и тем самым повысить физическую интерпретируемость и устойчивость экстраполяции разработанного комплекса методов при переходе к новым компонентам и многокомпонентным смесям. Предложенная модель обеспечивает количественное описание фазового поведения как индивидуальных, так и многокомпонентных систем, включая области псевдокритических состояний. В отличие от моделей, основанных на прямом расчете химических потенциалов, предложенный метод имеет более простую форму и позволяет выполнять оценку параметров равновесия при минимуме входных данных.

*Верификация* выполнялась сравнением равновесных термобарических параметров, полученных расчетным и экспериментальным путем, для 21 газообразной и 9 жидких гидратообразующих систем. Среднее расхождение составляет 0,14 % для индивидуальных газообразных гидратообразователей и 0,11 % для жидких. Для многокомпонентных систем среднее отклонение составляет: 0,11 % для двухкомпонентных, 0,19 % для трехкомпонентных и 1,1 % для четырехкомпонентных смесей.

### ***Феномен азеотропизма в клатратных гидратах***

Явление азеотропизма, традиционно обсуждаемое применительно к жидким растворам, для клатратных гидратов имеет иную физическую основу. В гидратных системах ключевым становится не столько отклонение смеси от идеальности, сколько конкурентное распределение компонентов между полостями различного типа и связанная с этим структурная устойчивость гидратной фазы. В этом смысле гидратный азеотропизм проявляется при таких термобарических условиях и составе системы, при которых состав гидратной фазы совпадает с составом гидратообразующей фазы в условиях равновесия. Физическая причина явления заключается в различии констант Ленгмюра и энергетических параметров удержания молекул гидратообразователей в полостях различного размера. В рассмотренных системах такие состояния чаще проявляются для гидратов структуры КС-II, где конкуренция механизмов заполнения малых и больших полостей особенно выражена.

Таким образом, гидратный азеотропизм можно рассматривать как результат структурно-термодинамического компромисса, при котором распределение компонентов между полостями различного типа обеспечивает максимум устойчивости гидратной фазы при данных термобарических условиях. Изучение этого явления имеет значение для уточнения моделей фазовых равновесий, поскольку показывает, что в ряде многокомпонентных систем простые правила равновесного смешения должны быть дополнены анализом распределения компонентов между фазами и их перераспределения в процессе роста гидратов.

В **четвертой главе** представлены модель распределения компонентов между гидратной фазой и окружающей средой, а также результаты теоретического анализа неравновесных режимов роста гидратов.

Многокомпонентная гидратообразующая система рассматривается как двухфазная система, в которой часть вещества локализована во включенном высокоплотном состоянии в полостях гидратного каркаса, а часть сохраняется во внешней фазе. Физическая постановка задачи сводится к описанию квазиравновесного распределения компонентов между гидратной и внешней фазами при конечной скорости роста фронта и наличии кинетических ограничений переноса. В качестве параметров связи между фазами используются эффективные константы распределения, зависящие от термобарических условий системы.

Общее количество гидратообразующего вещества в системе определяется уравнением материального баланса:

$$F = H + G, \quad (26)$$

где  $F$  – исходное количество гидратообразующего вещества в смеси;  $H$  – количество вещества, перешедшего в гидрат;  $G$  – количество вещества, оставшегося во внешней фазе.

Покомпонентный баланс в неравновесной системе записывается в виде:

$$U_i = X_i \cdot \frac{H}{F} + Y_i \cdot \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot \aleph + U_i \cdot \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot (1 - \aleph), \quad (27)$$

где  $U_i$ ,  $X_i$  и  $Y_i$  – мольные доли  $i$ -го компонента, соответственно, в исходной смеси, гидратной и оставшейся внешней фазах;  $\aleph$  – параметр неравновесности фазовых превращений:

$$\aleph = f(\tau, \tau_p), \quad (28)$$

где  $\tau$  – время, за которое происходят фазовые превращения, с;  $\tau_p$  – время, необходимое для достижения равновесного состояния в системе, с.

Соотношение (27) отражает, что внешняя фаза содержит как часть вещества, уже перераспределившуюся в соответствии с текущим неравновесным состоянием, так и часть вещества, сохраняющую состав исходной смеси. Тем самым параметр неравновесности  $\aleph$  вводится как мера реализованности фазового превращения и позволяет учитывать отклонение текущего распределения компонентов от предельного равновесного состояния при конечной скорости релаксации состава.

Составы гидратной и внешней фаз связываются через эффективные коэффициенты распределения, определяемые для текущих термобарических условий как:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i}. \quad (29)$$

С учетом (29) состав гидратной фазы может быть определен как:

$$X_i = \frac{U_i \cdot \left[ \frac{H}{F} + \aleph \left( 1 - \frac{H}{F} \right) \right]}{\frac{H}{F} + K_i \cdot \aleph \left( 1 - \frac{H}{F} \right)}. \quad (30)$$

Система уравнений (28) – (30) решается итерационным путем, пока не будут выполнены условия:

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1, \quad (31)$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i = 1. \quad (32)$$

Для замыкания модели параметр неравновесности  $\aleph$  задается релаксационной аппроксимацией, удовлетворяющей естественным предельным условиям  $\aleph \rightarrow 0$  при  $\tau/\tau_p \rightarrow 0$  и  $\aleph \rightarrow 1$  при  $\tau/\tau_p \rightarrow \infty$ :

$$\aleph = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\tau}{\tau_p} \right)^m \right] \quad (33)$$

Параметр  $m \in \{1, 2\}$  задает тип релаксационной зависимости в принятом приближении.

Характерное время  $\tau$  отражает совокупное влияние диффузионной подвижности молекул в водной матрице, частоты заполнения полостей и перестройки водородносвязанной сети и тем самым задает масштаб неравновесности фазового превращения. Отношение характерных времен вводится как гидратный аналог числа Дамкелера:

$$Da_H = \frac{\tau}{\tau_p}, \quad (34)$$

который используется как критерий соотношения скорости фазового превращения и скорости релаксации состава.

При  $Da_H \ll 1$  рост гидрата ограничен процессами переноса, и система остается существенно неравновесной; при  $Da_H \sim 1$  реализуется переходный режим; при  $Da_H \gg 1$  локальное распределение компонентов успевает приближаться к квазиравновесному, и наблюдаемая кинетика определяется уже главным образом внутренней кинетикой роста и термодинамической выгодностью включения молекул в гидратный каркас.

Модель неравновесного распределения компонентов служит основой для расчета скорости роста гидратной фазы в различных тепловых условиях.

### ***Тепло- и массоограниченные режимы роста гидратной фазы***

Пространственная эволюция гидратного фронта определяется конкуренцией термодинамической движущей силы образования гидратной решетки, диссипативных процессов тепло- и массопереноса, кинетических ограничений заполнения полостей.

В зависимости от относительного вклада указанных факторов реализуются различные режимы роста гидратной фазы:

- режим гранично-обусловленного теплоотвода (через поверхность),
- диффузионно-теплопроводностный режим (теплопередачи через стенку),
- термодинамически индуцированный (дросселирование, адиабатическое расширение).

В центре рассмотрения – скорость роста гидратной фазы, как результат конкуренции термодинамической движущей силы и ограничений тепло- и массопереноса в приконтактной области. Кинетика роста гидрата определяется соотношением между термодинамической движущей силой фазового превращения и возможностью отвода теплоты, выделяющейся при образовании гидратной фазы. В качестве характерной температурной разности используется разность между равновесной температурой гидратообразования и текущей температурой системы. Интенсивность теплоотвода определяет характерное время роста гидрата и тем самым влияет на реализуемый режим фазового превращения. Соответствующие расчетные соотношения записываются для следующих типовых условий теплоотвода и охлаждения системы:

- при непосредственном контакте:

$$W = \frac{K_T \cdot S \cdot (T_{eq} - T)}{\Delta H} \quad (35)$$

где  $\Delta H$  – тепловая энергия (11-13), выделяемая при образовании гидратов, кДж/моль;  $S$  – площадь контакта газа с водой или льдом, м<sup>2</sup>;  $T_{eq}$ ,  $T$  – температуры равновесная гидратообразования и текущая системы, К;  $K_T$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);

- при отводе тепла через стенку:

$$W = \frac{S_{cm} \cdot \Delta T}{\Delta H} \cdot \left[ \frac{1}{k_1} + \sum \left( \frac{\delta}{\lambda} \right)_i + \frac{\delta_c}{\lambda_c} + \sum r_{z_i} + r_m + \frac{1}{k_2} \right]^{-1}, \quad (36)$$

где  $S_{cm}$  – площадь поверхности стенки, через которую от гидратообразующей системы отводится тепло, м<sup>2</sup>;  $k_1$ ,  $k_2$  – коэффициенты теплоотдачи для гидратообразующей системы и хладагента, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\sum (\delta / \lambda)_i$  – сумма термических сопротивлений всех слоев, из которых состоит стенка, (м<sup>2</sup>·К)/Вт;  $\delta_i$  – толщина каждого слоя, м;  $\lambda_i$  – коэффициент теплопроводности каждого  $i$ -го слоя стенки, Вт/(м·К);  $\delta_c$  – толщина слоя гидрата, образующегося на стенке, м;  $\lambda_c$  – коэффициент теплопроводности гидратного слоя, Вт/(м·К);  $\sum r_{z_i}$  – сумма термических сопротивлений загрязнений, откладывающихся на стенке, (м<sup>2</sup>·К)/Вт;  $r_m$  – термическое сопротивление хладагента, (м<sup>2</sup>·К)/Вт;

- в условиях дросселирования влажного газа:

$$W_{\zeta} = \frac{G \cdot C_p \cdot [T_{eq} - T - \zeta \cdot (P_0 - P)]}{\Delta H}, \quad (37)$$

где  $G$  – расход газа, моль/с;  $P_0, P$  – давление до дросселирования и после него, Па;  $\zeta$  – интегральный эффект Джоуля-Томсона, К/Па;  $C_p$  – теплоемкость газа, Дж/(моль·К);

- в условиях адиабатического расширения влажного газа:

$$W_a = \frac{G \cdot C_p \cdot \left[ T_{eq} - \frac{T}{1 + 0,5 \cdot M_a^2 \cdot (\gamma - 1)} \right]}{\Delta H}, \quad (38)$$

где  $\gamma$  – показатель адиабаты влажного газа;  $M_a$  – число Маха.

### **Обобщение установленных зависимостей**

Для интерпретации полученных режимов роста гидратов введены гидратные аналоги безразмерных критериев, характеризующих энергетические, кинетические и теплофизические ограничения процесса. Такой переход от частных механизмов к системе обобщающих параметров позволяет интерпретировать гидратообразование как неравновесный структурный фазовый переход с движущимся фронтом в конденсированной системе.

Для оценки смены внешне- и внутренне-ограниченных режимов теплоотвода введен гидратный аналог числа Био:

$$Bi_H = \frac{k_T \cdot \delta_z}{\lambda_z}, \quad (39)$$

где  $k_T$  – эффективный коэффициент теплоотдачи на внешней границе гидратного слоя,  $\delta_z$  – характерная толщина слоя гидрата.

Параметр  $Bi_H$  характеризует соотношение внешнего и внутреннего тепловых сопротивлений. При  $Bi_H \ll 1$  основное сопротивление сосредоточено на внешней теплоотдаче, гидратный слой близок к изотермическому, и скорость роста определяется главным образом внешними условиями теплообмена. При  $Bi_H \gg 1$  доминирует внутреннее тепловое сопротивление гидратного слоя, что приводит к тепловому экранированию фронта роста и снижению чувствительности процесса к внешнему теплоотводу. При  $Bi_H \approx 1$  реализуется переходный режим.

Для сопоставления энергетического запаса среды с теплотой фазового превращения вводится гидратный аналог числа Стефана:

$$Ste_H = \frac{C_{P_{ef}} \cdot \Delta T}{\Delta H}, \quad (40)$$

где  $C_{P_{ef}}$  – эффективная теплоемкость среды в зоне фазового фронта.

Введенный параметр  $Ste_H$  характеризует соотношение между запасом чувствительной теплоты в прифронтной области и скрытой теплотой фазового превращения и позволяет различать режимы роста, управляемые скрытой теплотой, переходные режимы и режимы, в которых ее влияние относительно уменьшается.

Совместное использование этих параметров позволяет классифицировать режимы гидратообразования и выявить обобщающие закономерности неравновесных фазовых превращений в клатратных гидратах.

Таким образом, в четвертой главе построено неравновесное описание гидратообразования, связывающее состав фаз, тепловые потоки и скорость роста гидрата. Полученные зависимости обеспечивают переход от равновесных моделей фазовых состояний к описанию реальных неравновесных условий роста и подготавливают основу для дальнейшего рассмотрения процессов диссоциации клатратных структур.

В пятой главе представлены модели термобарической диссоциации гидратов. Диссоциация клатратных гидратов рассматривается как обратный фазовый переход, протекающий не мгновенно, а через последовательность стадий разрушения и перестройки кристаллической структуры. Скорость и режим диссоциации определяются совместным действием термодинамической движущей силы, механической устойчивости каркаса, а также ограничений теплопереноса и массопереноса. Такой подход позволяет описывать переходные и метастабильные состояния гидратов в реальных условиях.

В п. 5.1 описана модель депрессионной изотермической диссоциации гидратов. В первую очередь рассматривается механический аспект устойчивости гидрата при снижении внешнего давления, когда диссоциация может быть подавлена за счет сохранения механической целостности структуры.

В зависимости от разницы  $\Delta P$  давления образования гидрата  $P$  и окружающей его среды  $P_s$  гидрат может сохранять механическую целостность или разрушаться при превышении порогового критерия  $\sigma$  – механической прочности гидрата на растяжение.

При  $\Delta P \leq \sigma$  сохраняется механическая целостность гидрата, при  $\Delta P > \sigma$  – происходит его механическое разрушение. Для механически целого гидрата дальнейшее развитие процесса определяется уже не только депрессией, но и фазовым состоянием водной фазы у поверхности раздела.

При более высоких температурах или при переходе к метастабильным фазам (см. п. 5.3) отклонения от линейной зависимости становятся значительными, что требует уточнения механических модулей в зависимости от пористости и морфологии гидрата.

Термодинамическая возможность диссоциации определяется соотношением между давлением окружающей среды  $P_s$  и равновесным давлением  $P_{eq}(T)$ . При  $P_s \geq P_{eq}$  гидрат при данной температуре термодинамически устойчив; при  $P_s < P_{eq}$  становится возможной его диссоциация. Таким образом, механический критерий  $\Delta P/\sigma$  и термодинамический критерий  $P_s/P_{eq}$  не совпадают и должны рассматриваться совместно.

В рамках принятой модели характер конечного фазового состояния дополнительно определяется соотношением между температурой гидрата  $T$  и температурой формирования льдоподобных ассоциатов  $T_w$ . При  $T \leq T_w$  диссоциация рассматривается как переход к состоянию «гидратообразователь – лед (или новый гидрат)», а при  $T > T_w$  – «гидратообразователь – жидкая вода».

Для механически целого гидрата существенную роль играют метастабильные состояния. Формирование поверхностного ледяного слоя приводит к возникновению диффузионного барьера, ограничивающего выделение газа и стабилизирующего гидратную фазу вне равновесных условий.

Скорость выделения диффундирующего газа сквозь лед:

$$W = \frac{N_G \cdot M_G}{N_A \cdot \tau_{ice}} = D_{ice} \cdot \frac{f_{ice} \cdot M_G \cdot \Delta P}{N_A \cdot k_B \cdot T_2 \cdot \delta_{ice}}, \quad (41)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $D_{ice}$  – коэффициент диффузии газа через лед,  $m^2/c$ ;  $f_{ice}$  и  $\delta_{ice}$  – площадь и толщина поверхностного слоя льда,  $m^2$  и  $m$ ;  $\tau_{ice}$  – время процесса диффузии сквозь лед, с.

Прирост толщины льда  $\delta_{ice}$  на поверхности гидрата ведет к замедлению выделения газа и уменьшению интенсивности процесса диссоциации.

В этом случае реализуется метастабильное состояние гидрата – эффект самоконсервации, обусловленный образованием поверхностного ледяного слоя, ограничивающего выделение газа и замедляющего продвижение фронта диссоциации. Увеличение толщины ледяного слоя приводит к снижению потока газа через поверхность и тем самым стабилизирует гидратную фазу вне равновесных условий.

Если в газе, диффундирующем через поверхностный слой, присутствуют компоненты, способные при данных термобарических условиях образовывать новые гидраты, стабильные при давлении окружающей среды, поверхностный слой может состоять из смеси льда и вновь образующегося гидрата – эффект консервации.

Общее количество молекул газа  $N_G$ , диффундирующего через такой поверхностный слой рассчитывается из уравнения:

$$N_G = \frac{\Delta P}{k_B \cdot T} \cdot \left( \frac{f_{ice} \cdot D_{ice}}{\delta_{ice}} + \frac{f_h \cdot D_h}{\delta_h} \right), \quad (42)$$

где  $D_h$  – коэффициент диффузии газа через новый гидрат,  $m^2/c$ ;  $f_h$  и  $\delta_h$  – площадь и толщина поверхностного слоя нового гидрата,  $m^2$  и  $m$ .

За счет расширения выделяющегося гидратообразователя поверхность гидрата охлаждается, и ее температура  $T_f$  приобретает величину, рассчитываемую по формуле:

$$T_f = T_2 \cdot \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}. \quad (43)$$

Вода остается в жидком состоянии, если:

$$T_f > T_{ice} \quad (44)$$

Если

$$T_f \leq T_w, \quad (45)$$

образуется слой льда. В этом случае поверхностный ледяной слой находится в квазистационарном неравновесном режиме: он нарастает со стороны диссоциирующего гидрата и одновременно подтаивает со стороны внешней среды. Такой режим интерпретируется как динамическая самоконсервация. Если в поверхностном слое наряду с тающим льдом формируется новый гидрат, реализуется режим динамической консервации. Оба эффекта относятся к динамическим метастабильным состояниям гидратной фазы.

В отличие от статической самоконсервации, динамическая самоконсервация представляет собой неравновесный режим с движущимся фазовым фронтом, в котором процессы образования и плавления льда находятся в динамическом балансе.

В зависимости от состояния гидрата (механически целый или разрушенный) и характера внешнего воздействия (депрессия, тепловой поток или их комбинация) реализуются принципиально различные кинетические режимы диссоциации, отличающиеся механизмами переноса энергии и массы.

Если при депрессионном воздействии выполняется условие  $P_s > P_{eq}$  механическое разрушение гидрата не сопровождается его термодинамически обусловленной молекулярной диссоциацией. В этом случае рассматривается только процесс нарушения механической целостности каркаса:

$$W_{bs} = \frac{V \cdot \Delta P}{\tau \cdot \varphi}. \quad (46)$$

где  $V$  – удельный объем 1 кг гидрата, м<sup>3</sup>;  $\tau$  – интервал времени, в течение которого происходило снижение давления, с;  $\varphi$  – параметр внутренней морфологии гидрата.

Для механически разрушенного гидрата получены отдельные выражения для скоростей распада в условиях первого диапазона фазовых превращений и при диссоциации до жидкой воды. Эти зависимости учитывают нарушение целостности каркаса, изменение удельной поверхности и влияние внутренней морфологии гидрата. В исследованных термобарических условиях скорость диссоциации механически разрушенного гидрата превышает скорость диссоциации целостного на 30–60 %.

Полученные зависимости позволяют количественно оценить скорость разрушения гидрата при комбинированном воздействии механических и термических факторов. Предложенный подход учитывает влияние морфологии гидрата на кинетику диссоциации и тем самым уточняет описание процесса по сравнению с чисто термодинамическими моделями.

В п. 5.2 описывается термическая изобарная диссоциация гидратов.

При изобарном подводе тепловой энергии  $q$  возможные сценарии диссоциации гидрата определяются положением состояния относительно линии равновесия и соответствующих диапазонов фазовых превращений.

Если:

$$\frac{T_s}{T_{eq}} < 1, \quad (47)$$

- гидрат находится в области над линией равновесия и не диссоциирует;

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{T_s}{T_{eq}} \geq 1 \geq \frac{T_s}{T_w} \\ \frac{q}{E_{ice}} \geq 1 \end{array} \right., \quad (48)$$

- гидрат находится в первом диапазоне фазовых превращений (рис. 2) и диссоциирует на гидратообразователь – водяной пар – лед;

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{T_s}{T_{eq}} \geq 1 < \frac{T_s}{T_w} \\ \frac{q}{\Delta H} \geq 1 \end{array} \right., \quad (49)$$

- гидрат находится во втором или третьем диапазоне фазовых превращений и диссоциирует на гидратообразователь – водяной пар – жидкую воду.

В выражении (48)  $E_{ice}$  – тепловая энергия (14), поглощаемая при диссоциации гидратов до фазового состояния газ – водяной пар – лед.

Для механически целого гидрата, находящегося в метастабильном состоянии, скорость термической диссоциации при непосредственном подводе тепла определяется на основе закона Фурье по формуле:

$$W_{T_1} = \frac{\xi_{T_1} \cdot (T_{s_1} - T)}{E_{ice} \cdot \left( \frac{\delta}{\lambda} + \frac{\delta_{ice}}{\lambda_{ice}} \right)}, \quad (50)$$

где  $\xi_{T_1} \leq 1$  – коэффициент, учитывающий неравномерность передачи тепла;  $T_{s_1}$  – температура среды, воздействующей на гидрат в условиях первого диапазона фазовых превращений, К;  $\lambda, \lambda_{ice}$  – коэффициенты теплопроводности гидрата и льда.

Скорость термической диссоциации разрушенного гидрата:

$$W_{T_{*1}} = \frac{\xi_{T_*} \cdot (T_{s_1} - T)}{E_{ice} \cdot \frac{d}{\lambda}}, \quad (51)$$

где  $d$  – характерный размер частицы диспергированного гидрата, м;  $\xi_{T_*} \leq 1$  – коэффициент, учитывающий условия передачи тепла в зернистой массе гидрата.

В условиях (49), соответствующих распаду до состояния «гидратообразователь – жидкая вода», скорость диссоциации механически целого гидрата описывается выражением:

$$W_{T_{2,3}} = \frac{K_{Td} \cdot f \cdot (T_{s_{2,3}} - T)}{\Delta H}, \quad (52)$$

где  $T_{s_{2,3}}$  – температура среды, воздействующей на гидрат в условиях второго и третьего диапазонов фазовых превращений (рис. 2);  $f$  – площадь контакта гидрата и среды;  $K_{Td}$  – коэффициент теплопередачи.

Скорость диссоциации разрушенного гидрата:

$$W_{T_{*2,3}} = \frac{\xi_{T_*} \cdot (T_{s_{2,3}} - T)}{\frac{d}{\lambda} \cdot \Delta H}, \quad (53)$$

В этих выражениях различие между механически целым и разрушенным гидратом учитывается через разные эффективные коэффициенты теплопроводности и характерные геометрические параметры теплообмена. Это позволяет описывать реальные случаи неоднородного распределения температуры и тепловых потоков в гидратной массе.

В п. 5.3 представлена модель и расчет процесса диссоциации гидратов при совместном действии депрессии и тепла.

При совместном воздействии депрессии и тепла скорость диссоциации в первом приближении представляется как сумма механико-депресссионного и теплового вкладов. В диссертации получены отдельные выражения для механически целого и механически разрушенного гидрата как в первом диапазоне фазовых превращений, так и во втором и третьем диапазонах. Такое описание позволяет в единой схеме анализировать реальные технологические режимы, в которых депрессия и тепловое воздействие реализуются одновременно и взаимно влияют на кинетику диссоциации.

В п. 5.4 построены круги Мора и предельные огибающие для льда и гидрата, что позволило количественно описать предельные напряженные состояния гидратной фазы. Гидраты рассмотрены как квазихрупкие материалы, для которых потеря устойчивости связана с достижением предельных напряжений, раскрытием трещин и последующим депрессионным разрушением. Рассмотрены условия раскрытия трещины и направления распространения фронта трещины. На основе кругов Мора и соотношений Мора–Кулона определены касательные напряжения на площадках с максимальными касательными напряжениями для случаев одноосного сжатия и растяжения льда и гидрата.

Рассмотрение гидратов как квазихрупких материалов позволяет связать механические критерии разрушения с термобарическими условиями и объяснить переходы от механически устойчивых состояний к метастабильным и разрушенным состояниям.

Полученные зависимости позволяют количественно описывать разрушение гидратов и оценивать условия, при которых становится возможной их термодинамическая и механическая потеря устойчивости. Таким образом, разработанный комплекс моделей охватывает основные режимы диссоциации клатратных гидратов – от поверхностно-диффузионно ограниченной диссоциации и метастабильных состояний до механического разрушения и совместного тепломеханического распада. Это обеспечивает согласованное описание устойчивости и разрушения гидратной фазы в широком диапазоне термобарических условий.

В **шестой главе** выполнено обобщение разработанного физико-математического комплекса моделей и показано, что его структура сохраняется при переходе от микроуровня описания к равновесным, кинетическим и механическим характеристикам гидратных систем. Универсальность предложенного аппарата понимается как инвариантность схемы описания при сохранении физической интерпретируемости параметров.

На основе предложенных теоретических зависимостей разработаны методы определения равновесных термобарических параметров, расчета плотности и гидратного числа, а также прогнозирования устойчивости гидратных систем при изменении состава и давления. Эти методики легли в основу технологических решений, направленных на контроль, предупреждение и управляемую диссоциацию гидратов.

Разработанные решения опираются на единый физико-математический аппарат, что обеспечивает преемственность между теоретическим описанием и инженерной практикой. Теоретические основы и расчетные методы внедрены в производственную деятельность и используются в учебном процессе ряда российских вузов.

Показано, что клатратные гидраты могут рассматриваться как удобный модельный объект физики конденсированного состояния, в котором устойчивость каркасной структуры определяется совместным действием водородносвязанных и дисперсионно-индукционных взаимодействий, а переход к упорядоченному состоянию сопровождается формированием метастабильных режимов. В этом смысле разработанный аппарат может быть адаптирован для анализа родственных каркасных конденсированных систем с включенной фазой в пределах близкого класса задач, где существенную роль играют структурные ограничения, межмолекулярные взаимодействия и кинетические ограничения переноса.

Таким образом, разработанный физико-математический комплекс процессов образования и диссоциации гидратов позволил согласованно описать равновесные, кинетические и механические характеристики гидратных систем и послужил основой для разработки и внедрения технологических решений, имеющих промышленную и образовательную значимость.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена крупная научная задача, состоящая в разработке согласованного комплекса физико-математических моделей и методов описания процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур КС-I и КС-II, обеспечивающего связь между молекулярными параметрами взаимодействия и макроскопическими термодинамическими, кинетическими и механическими характеристиками гидратных систем.

Разработанный подход позволил перейти от разрозненного описания отдельных сторон гидратных процессов к их согласованному физико-математическому представлению в рамках многоуровневого описания каркасных конденсированных систем с включенной фазой, в которых фазовое состояние, скорость превращений и устойчивость определяются совместным действием энергетических, структурных факторов и параметров переноса.

В результате выполненного исследования получены следующие основные научные результаты.

1. Разработан согласованный комплекс физико-математических моделей и методов расчета характеристик процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур КС-I и КС-II, ориентированный на их описание как каркасных конденсированных систем с упорядоченной структурой и включенной фазой. Комплекс объединяет микроуровень описания (энергетика включения молекул, формирования гидратного каркаса и заполнение полостей) и макроуровень (фазовые равновесия, кинетика, термобарические превращения и механическая устойчивость), обеспечивая последовательную связь молекулярных параметров с макроскопическими характеристиками гидратных систем.

2. Разработана физико-математическая модель образования клатратных гидратов газообразных и жидких гидратообразователей, основанная на принципе энергетического подобия и представлении о включении молекул гостевой фазы в формирующиеся полости водного каркаса. В рамках данной модели сформулирована и теоретически обоснована гипотеза о псевдосжиженном состоянии поглощенных молекул в полостях гидратной решетки, а также учтен дополнительный вклад молекул воды в баланс заполнения полостей, что

позволило уточнить физическую интерпретацию молекулярного механизма гидратообразования.

3. Получены новые зависимости и расчетные соотношения для определения молекулярных и энергетических параметров гидратов, характеристического геометрического параметра элементарной ячейки структур КС-I и КС-II, температуры формирования льдоподобных ассоциатов воды в присутствии гидратообразователя, а также параметров кинетики гидратообразования при различных режимах тепло- и массообмена. Показано, что разработанный подход обеспечивает высокую степень согласованности расчетных и экспериментальных данных: расхождение в среднем составляет 1,70 % по молекулярным и 1,96 % энергетическим параметрам, а для характеристического размера элементарной ячейки не превышает 0,09 % в исследованных системах и диапазонах условий.

4. Разработана модель распределения компонентов между гидратной фазой и окружающей средой, основанная на положениях неравновесной термодинамики и фазовой кинетики. Введен параметр неравновесности, количественно характеризующий степень завершенности фазового превращения и обеспечивающий связь между скоростью гидратообразования, тепловыми потоками, массопереносом и составом взаимодействующих фаз. Показано, что модель позволяет описывать переход от равновесных к неравновесным режимам формирования гидратной фазы.

5. Введены псевдокритические и приведенные параметры гидратообразования, взвешенные по молярной поляризуемости компонентов. На этой основе предложен физически обоснованный корреляционный подход к описанию термобарических условий гидратообразования, обеспечивающий унифицированное рассмотрение индивидуальных и многокомпонентных гидратных систем и распространение идей закона соответственных состояний на область гидратных систем.

6. Установлены закономерности температурных диапазонов существования фазовых состояний и получены математические зависимости для равновесных термобарических параметров гидратных систем. Верификация разработанных зависимостей выполнена для индивидуальных газообразных и жидких гидратообразователей, а также для многокомпонентных смесей в диапазонах

температур и давлений, определяемых природой системы и имеющимися для сравнения экспериментальными данными. Для индивидуальных систем использование выборки совокупно охватывало область примерно 150–325 К и от единиц кПа до сотен МПа, для многокомпонентных систем – преимущественно 273–290 К и 0,6–26 МПа. По данным верификации среднее отклонение по температуре составляет 0,14 % для 21 индивидуальной газообразной системы, 0,11 % для жидких гидратообразователей в рассмотренных системах, 0,11 % для бинарных систем, 0,19 % для трехкомпонентных и около 1,1 % для четырехкомпонентных систем.

7. Разработаны и теоретически обоснованы физико-математические модели процессов термобарической диссоциации целостных и механически разрушенных гидратов, учитывающие метастабильные состояния, а также критерии термодинамической и термомеханической устойчивости гидратной фазы. Математически описаны эффекты самоконсервации и консервации, обусловленные диффузионным ограничением выделения газа через поверхностные слои льда или вновь образующегося гидрата.

8. На основании разработанных моделей процессов термобарической диссоциации установлены закономерности и получены математические зависимости, позволяющие определять механическое состояние гидратов при депрессионном воздействии и количество диссоциирующего гидрата при изотермическом, изобарном и комбинированном воздействии с учетом метастабильных состояний. Показано, что механическое разрушение гидратной структуры приводит к интенсификации диссоциации в исследованных условиях, скорость диссоциации механически разрушенного гидрата в исследованных термобарических условиях превышает скорость диссоциации целостного на 30–60 %.

Разработанный теоретический и расчетный аппарат послужил основой для технологических и технических решений, направленных на предупреждение и ликвидацию техногенных гидратов, а также на повышение эффективности добычи газа из природных гидратов. Практическая значимость результатов подтверждена патентами Российской Федерации, внедрением в производственную деятельность профильных предприятий и использованием в учебном процессе высших учебных заведений.

Таким образом, в работе разработано согласованное физико-математическое описание процессов образования, роста и диссоциации клатратных гидратов кубических структур, основанное на принципах энергетического подобия, неравновесной термодинамики и многоуровневого описания каркасных конденсированных систем. Разработанный аппарат связывает молекулярно-структурные характеристики гидратной решетки с макроскопическими параметрами фазового равновесия, кинетики и механической устойчивости.

Перспективы дальнейшей разработки темы могут быть связаны с распространением подхода на гидраты иных структур, учетом дефектности, морфологии и размерных эффектов гидратной фазы, развитием сопряженных моделей роста и диссоциации гидратов с учетом реальной геометрии фронта фазового превращения, а также адаптацией разработанного аппарата к анализу родственных каркасных систем с включенной фазой.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Научные работы в рецензируемых изданиях, в т.ч. рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и индексируемых в Scopus и Web of Science:**

1. Shostak N. A. Statistical-mechanical origin and physical meaning of Langmuir-type occupancy in clathrate hydrate formation / N. A. Shostak // *Chemical Physics*. – 2026. – Vol. 608. – Art. 113216.
2. Шостак Н. А. Параметр неравновесности гидратообразования и его применение для интерпретации состава гидратной фазы / Н. А. Шостак // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2026. – Т. 16, № 1. – С. 38–41.
3. Shostak N. A. Hydrates Beyond the Critical Point: Toward a Pseudo-Critical Description of Clathrate Hydrate Formation / N. A. Shostak // *Phase Transitions*. – 2026. – DOI: 10.1080/01411594.2026.2653003
4. Шостак Н. А. О физическом смысле констант Ленгмюра в теории клатратных гидратов / Н. А. Шостак // *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки*. – 2026. – Т. 41, № 1. – С. 67–74.
5. Shostak N. A. Statistical-mechanical interpretation of framework structure, metastability and Langmuir-type occupancy in clathrate hydrates / N. A. Shostak // *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*. – 2026. – Vol. 22. – Art. 100309.

6. Шостак Н. А. Определение термобарических параметров для систем многокомпонентных газообразных и жидких гидратообразователей / Н. А. Шостак // Химическая физика и мезоскопия. – 2026. – Т. 28, № 2. – С. 166–176.
7. Шостак Н.А. Особенности определения удельной энергии гидратообразования / Н. А. Шостак // Журнал технической физики. – 2025. – Т. 95, № 8. – С. 1516–1521.
8. Шостак Н. А. Модель процесса образования конденсатогидратов / Н. А. Шостак, М. А. Самарин // Известия вузов. Физика. – 2025. – Т. 68, № 6 (811). – С. 30–37.
9. Шостак Н. А. Особенности определения параметров кубической кристаллической решетки клатратных гидратов / Н. А. Шостак // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2025. – № 2. – С. 104–115.
10. Шостак Н. А. Метод определения равновесных термобарических параметров существования гидратов сжиженных газов / Н. А. Шостак, М. А. Самарин // Химическая физика и мезоскопия. – 2025. – Т. 27, № 1. – С. 8–16.
11. Шостак Н. А. Особенности определения плотности клатратных гидратов / Н. А. Шостак // Инженерная физика. – 2025. – № 5. – С. 54–60.
12. Shostak N. A. Azeotropism of clathrate hydrates: a brief overview / N. A. Shostak // Condensed Matter and Interphases. – 2025. – Vol. 27, no. 4. – P. 547–554.
13. Shostak N. A. Critical analysis of clathrate hydrate formation, growth and dissociation models / N. A. Shostak // Reviews on Advanced Materials and Technologies. – 2025. – Vol. 7, no. 4. – P. 211–221.
14. Шостак Н. А. Математическое моделирование распределения компонентов при гидратообразовании / Н. А. Шостак, А. В. Бунякин // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2025. – Т. 22, № 4. – С. 56–61.
15. Balaev E. Yu. O. Analysis of the mechanical destruction conditions of clathrate hydrates using the graphoanalytical Mohr method / E. Yu. O. Balaev, N. A. Shostak // Reviews on Advanced Materials and Technologies. – 2025. – Vol. 7, no. 1. – P. 10–17.
16. Шостак Н. А. О некоторых особенностях равновесных условий образования и диссоциации гидратов сжиженных газов / Н. А. Шостак, М. А. Самарин // Сибирский физический журнал. – 2024. – Т. 19, № 4. – С. 55–61.

17. Шостак Н. А. Особенности определения параметров кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды при гидратообразовании / Н. А. Шостак // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – № 16. – С. 1071–1078.

18. Shostak N. A. Features of understanding and describing the hydrate formation process / N. A. Shostak // Reviews on Advanced Materials and Technologies. – 2024. – Vol. 6, no. 3. – P. 113–119.

19. Аль-Идриси М. С. Предупреждение гидратообразования при строительстве скважин на примере условий Тамбейской группы месторождений / М. С. Аль-Идриси, Н. А. Шостак // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2024. – № 10 (382). – С. 51–58.

20. Shostak N. A. Mathematical modeling of the liquefied gases hydrates formation / N. A. Shostak, E. P. Zaporozhets // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol. 2373, no. 3. Art. 032004.

21. Shostak N. A. Efficiency of Chemicals to Prevent the Formation and Elimination of Gas Hydrates / N. A. Shostak, E. P. Zaporozhets // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 65, no. 2. – P. 234–240.

22. Zaporozhets E. P. Efficiency Estimation of the Single- and Multicomponent Anti-hydrate Reagents / E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 238. – P. 423–429.

23. Zaporozhets E. P. Selecting Ways of Calculating Langmuir Constants for Determining the Parameters of Gas Hydrates / E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93, no. 8. – P. 1443–1448.

24. Zaporozhets E. P. Calculation of Equilibrium Thermobaric Parameters for the Formation or Dissociation of Hydrates of Multicomponent Gases / E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak // Chemical and Petroleum Engineering. – 2019. – Vol. 54, no. 11–12. – P. 883–889.

25. Запорожец Е. П. Расчет распределения компонентов в образующемся гидрате / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Наука и техника в газовой промышленности. – 2019. – № 2 (78). – С. 21–27.

26. Shostak N. A. Prevention of hydrates formation in associated petroleum gases by their metanization / N. A. Shostak, E. P. Zaporozhets // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2018. Vol. 194. – Art. 082040.

27. Запорожец Е. П. Математическое моделирование некоторых особенностей диссоциации газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80, № 2. – С. 313–322.

28. Запорожец Е. П. Расчет равновесных условий образования и диссоциации гидратов в природном газе / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Наука и техника в газовой промышленности. – 2017. – № 4 (68). – С. 34–40.

29. Запорожец Е. П. Метод расчета равновесных термобарических условий образования или диссоциации гидратов в многокомпонентных смесях / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2017. – № 6. – С. 54–57.

30. Запорожец Е.П. Особенности гидратообразования одно- и многокомпонентных газов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2016. – Т. 15, № 20. – С. 232–239.

31. Zaporozhets E. P. Research of processes of formation and dissociation of natural gas hydrates / E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak // Advances in Engineering Research. Actual Issues of Mechanical Engineering (AIME 2017). – 2017. – Vol. 133. – P. 798–804.

32. Запорожец Е. П. Модель процесса образования гидратов из компонентов природных и нефтяных газов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Наука и техника в газовой промышленности. – 2016. – № 3 (67). – С. 11–23.

33. Запорожец Е.П. Метод расчета параметров образования гидратов из многокомпонентных газов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 9. – С. 1389–1395.

34. Запорожец Е. П. Исследования процессов образования и диссоциации гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак, В. В. Ключко // Газовая промышленность. – 2016. – № 9 (743). – С. 50–58.

35. Запорожец Е.П. Процесс образования гидратов индивидуальных газов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Нефтепромысловое дело. – 2016. – № 7. – С. 43–48.

36. Запорожец Е.П. Факторы, влияющие на скорость роста газовых кристаллогидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Нефтепромышленное дело. – 2015. – № 1. – С. 49–56.

37. Запорожец Е.П. Расчет параметров образования и диссоциации гидратов газообразных углеводородов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 4. – С. 638–643.

38. Zaporozhets E. P. Adsorption-Energy Model of the Kinetics of the Formation and Dissociation of Gas Hydrates / E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 49, no. 3. – P. 306–312.

39. Запорожец Е. П. Классификация основных факторов, влияющих на скорость роста гидратов природных и нефтяных газов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Наука и техника в газовой промышленности. – 2014. – № 4. – С. 46–55.

40. Запорожец Е. П. Теоретические аспекты кинетики газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Записки Горного института. – 2014. – Т. 210. – С. 11–20.

#### **Монографии:**

1. Запорожец Е. П. Процессы и оборудование в технологиях подготовки и переработки углеводородных газов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак, Е. Е. Запорожец. – Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 600 с.

2. Шостак Н. А. Расчеты гидратных процессов / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2018. – 204 с.

3. Запорожец Е. П. Гидраты / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – Краснодар : Издательский Дом-Юг, 2014. – 460 с.

#### **Объекты интеллектуальной собственности:**

1. Патент РФ № 2838860. Способ предотвращения гидратообразования / Н. А. Шостак, Я. А. Коханчик. – № 2024127806 ; заявл. 20.09.2024 ; опубл. 22.04.2025.

2. Патент РФ № 2838021. Способ депрессионной диссоциации гидратов / Н. А. Шостак, Э. Ю. О. Балаев, М. А. Самарин. – № 2024425823 ; заявл. 03.09.2024 ; опубл. 08.04.2025.

3. Патент РФ № 2829893. Способ диссоциации гидрата / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец. – № 2023120907 ; заявл. 09.08.2023 ; опубл. 07.11.2024.

4. Патент РФ № 2787739. Способ определения плотности гидратов / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец. – № 2022114010 ; заявл. 25.05.2022 ; опубл. 12.01.2023.
5. Патент РФ № 2775996. Способ определения равновесных термобарических параметров образования гидратов из смеси сжиженных газов / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец. – № 2021129021 ; заявл. 05.10.2021 ; опубл. 12.07.2022.
6. Патент РФ № 2805063. Способ разложения газовых гидратов / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец, М. С. Аль-Идриси. – № 2022128445 ; заявл. 02.11.2022 ; опубл. 11.10.2023.
7. Патент РФ № 2694272. Способ определения равновесных термобарических условий образования и диссоциации газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2018142692 ; заявл. 19.02.2018 ; опубл. 11.07.2019, Бюл. № 20.
8. Патент РФ № 2678258. Способ определения термобарических параметров образования гидратов в многокомпонентной смеси / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2017141882 ; заявл. 30.11.2017 ; опубл. 24.01.2019, Бюл. № 3.
9. Патент РФ № 2667699. Способ определения термобарических параметров образования гидратов в многокомпонентной смеси / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2017141884 ; заявл. 30.11.2017 ; опубл. 24.09.2018, Бюл. № 27.
10. Патент РФ № 2649162. Способ предотвращения образования гидратов в газовой системе / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2017120878 ; заявл. 14.06.2017 ; опубл. 30.03.2018, Бюл. № 10.
11. Патент РФ № 2633262. Способ подготовки газа на нефтяных и газовых промыслах / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2016150393 ; заявл. 20.12.2016 ; опубл. 11.10.2017, Бюл. № 29.
12. Патент РФ № 2625544. Способ определения термобарических параметров образования гидратов в многокомпонентной смеси / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2016127113 ; заявл. 05.07.2016 ; опубл. 14.07.2017, Бюл. № 20.
13. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016621204. Моделирование образования и диссоциации гидратов для условий разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений / Н.А. Шостак, Е.П. Запорожец, Э.А. Акопян. – № 2016620940 ; заявл. 05.07.2016 ; зарегистрировано в Реестре баз данных 01.09.2016.