

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

ШОСТАК НИКИТА АНДРЕЕВИЧ

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант
доктор технических наук
Запорожец Евгений Петрович

Нальчик – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТОВ: ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, ЭВОЛЮЦИЯ ПОДХОДОВ И КЛЮЧЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ	12
1.1 Физико-химические основы образования гидратов	12
1.2 Модели образования и аналитические зависимости роста гидратов	18
1.3 Модели диссоциации гидратов	29
1.4 Методы определения равновесных термобарических параметров фазовых состояний гидратов	37
1.5 Методы определения молекулярных и энергетических параметров гидратов	48
Выводы по Главе I	56
ГЛАВА II. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ	58
2.1 Концептуальное описание модели образования гидратов	58
2.2 Математическое описание определения параметров процесса обра- зования гидратов индивидуальных гидратообразователей	62
2.3 Математическое описание определения параметров гидратов мно- гокомпонентных гидратообразователей	93
Выводы по главе II	102
ГЛАВА III. МОДЕЛИ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ГИДРАТООБРА- ЗУЮЩИХ СИСТЕМ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ РАВНО- ВЕСНЫХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ	103
3.1 Модели фазовых состояний гидратообразующей системы	103
3.2 Метод определения термобарических параметров равновесных фа- зовых состояний гидратообразующей системы	110
3.3 Верификация модели и методов определения равновесных термо- барических параметров образования гидратов	113
3.4 Псевдокритические и приведенные условия гидратообразования ...	137
3.5 Особенности, связанные с азеотропизмом	142

Выводы по Главе III	147
ГЛАВА IV. НЕРАВНОВЕСНОЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ И РЕЖИМЫ РОСТА ФАЗОВОГО ФРОНТА	149
4.1 Неравновесное распределение компонентов между гидратной и внешней фазами	149
4.2 Тепло- и массоограниченные режимы роста гидратной фазы	158
4.3 Обобщение установленных зависимостей	171
Выводы по Главе IV	179
ГЛАВА V. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И УСЛОВИЯ РАЗРУШЕНИЯ КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ	181
5.1 Депрессионная изотермическая диссоциация гидратов	182
5.2 Термическая изобарная диссоциация гидратов	199
5.3 Диссоциация гидратов при совместном действии депрессии и тепла	205
5.4 Анализ условий механического разрушения клатратных гидратов с использованием графоаналитического метода Мора	208
Выводы по Главе V	219
ГЛАВА VI. ОБОБЩЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МОДЕЛЕЙ ГИДРАТНЫХ ПРОЦЕССОВ	222
6.1 Общие положения и методологические итоги	222
6.2 Универсальность и физическая интерпретация результатов	224
6.3 Верификация и сопоставление с экспериментом	227
6.4 Применимость и реализованные результаты	230
6.5 Научные перспективы и общие следствия	232
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	235
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	239
ПРИЛОЖЕНИЯ К ГЛАВЕ VI	277

ВВЕДЕНИЕ

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 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 заполнения 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 Эй-

фель» (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. Черноголовка, 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.

ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ ГИДРАТОВ: ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, ЭВОЛЮЦИЯ ПОДХОДОВ И КЛЮЧЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Настоящий обзор выполнен на основе глубокого анализа более 4000 источников, охватывающих период с 1780 г. по настоящее время, и ставит своей целью не просто систематизацию знаний и сведений о гидратах, но выявление фундаментальных физических ограничений и методологических пробелов в существующем математическом аппарате. Основное внимание уделено анализу эволюции физико-математических моделей, описывающих процессы образования и диссоциации гидратов, в контексте задач физики конденсированного состояния: самоорганизации, нелинейной динамики и иерархии масштабов. Систематизация ключевых проблем и нерешенных задач позволяет не только обосновать направление настоящего исследования, но и сформулировать требования к новому классу системно-интегративных моделей.

Далее глава организована так: в п. 1.1 описаны физические предпосылки как база для параметризации; в п. 1.2 сопоставляются классы моделей образования/роста и пределы их применимости; в п. 1.3 обобщаются подходы к описанию диссоциации и формулируются особенности, связанные с метастабильностью; в п. 1.4 анализируются методы определения равновесных условий; в п. 1.5 – молекулярные и энергетические параметры.

1.1 Физико-химические основы образования гидратов

Клатратные гидраты (в дальнейшем просто гидраты) представляют собой твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термодинамических условиях из воды (в жидком или твердом состоянии) и молекул гидратообразователей. Гидраты образуются в результате сложного взаимодействия водородных связей между молекулами воды и ван-дер-ваальсовых сил, удерживающих молекулы-гости в полостях водного каркаса [1, 2].

Именно эта двойственная природа гидратов предопределяет фундаментальные вычислительные сложности при их физико-математическом моделировании.

Гидраты являются твердыми растворами, нестехиометрическими соединениями включения [3, 4].

Высокая полярность молекулы воды и ее способность выступать одновременно донором и акцептором водородных связей обуславливают формирование пространственной сети направленных межмолекулярных взаимодействий. Водородная связь в водных каркасах гидратов имеет многофакторную природу, включающую электростатический и поляризационный вклады, с частичным переносом заряда, при этом ее важнейшей особенностью является кооперативный характер, определяющий устойчивость всей сети связей [5].

Способностью образовывать гидраты обладают многие газы (углеводороды, молекулярные азот, кислород и водород, инертные газы), органические, в основном, летучие жидкости, отдельные твердые вещества (способные образовывать гидраты в условиях, когда кинетические ограничения процесса существенно ослабляются, например, алмаantan), а также их многокомпонентные смеси.

Молекулы гидратообразователей удерживаются в полостях водного каркаса сравнительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями ван-дер-ваальсового типа [1]. В зависимости от природы гостевой молекулы основной вклад в эти взаимодействия могут вносить ориентационные, индукционные и дисперсионные составляющие. Для неполярных молекул особенно важны индукционные и дисперсионные взаимодействия, тогда как для полярных возрастает роль ориентационных эффектов. Именно совокупность этих взаимодействий определяет энергетическую выгодность включения молекулы-гостя в полость каркаса.

Если молекулы гидратообразователей, как и молекулы воды, являются диполями, то в зависимости от взаимного расположения их осей возникают как силы притяжения, так и силы отталкивания. Молекулы гидратообразователя в полостях водного каркаса могут совершать ограниченные ориентационные и либрационные движения, характер которых определяется размером полости, симметрией молекулы-гостя и локальным кристаллическим полем.

Для полярных молекул взаимная ориентация дипольных моментов воды и гостя может приводить как к притяжению, так и к отталкиванию. В статистическом среднем энергетически выгодные конфигурации способствуют стабилизации включенной молекулы в полости. Если молекулы гидратообразователя неполярны, важную роль играют как дисперсионные силы, так и индукционное взаимодействие: полярные молекулы воды поляризуют гостевую молекулу, индуцируя в ней дипольный момент. Энергия таких взаимодействий возрастает с увеличением поляризуемости молекулы-гостя и уменьшается с ростом расстояния между взаимодействующими частицами, что также способствует стабилизации гидратной фазы [2].

Установлено, что диполи воды, находящиеся снаружи гидратного комплекса, поляризуют находящиеся в его центре молекулы гидратообразователя и вызывают в ней образование индуцированных электрических моментов [2]. Хотя для неполярных газов доминирующим фактором притяжения остается дисперсионная составляющая, электрическое взаимодействие постоянных дипольных моментов молекул воды и индуцированных моментов в молекуле гидратообразователя дополнительно повышает энергетическую «выгодность» включения гостевой молекулы в полость каркаса, что способствует стабилизации гидратной фазы.

Инертные газы являются наиболее простыми гидратообразователями, так как их молекулы состоят из одного атома, и наиболее симметричными как в геометрическом, так и в электростатическом отношении и не обладают постоянным дипольным моментом.

Поляризуемость молекул гидратообразователей служит важной характеристикой, определяющей величину индукционных и дисперсионных вкладов в межмолекулярное взаимодействие с водным каркасом [3]. Поэтому, как будет показано далее, она может использоваться как один из физически интерпретируемых параметров, характеризующих устойчивость гидратной фазы.

Кристаллографическими исследованиями [6-8] выявлено, что полостями (рис. 1.1.1) молекулярного размера в гидратных структурах могут являться 12–20-тигранники (вершинами являются атомы кислорода, а ребра – водородные связи).

Из полостей формируются элементарные ячейки кристаллических решеток гидратов КС-I и КС-II, например, таких, как представлены на рис. 1.1.2, 1.1.3.

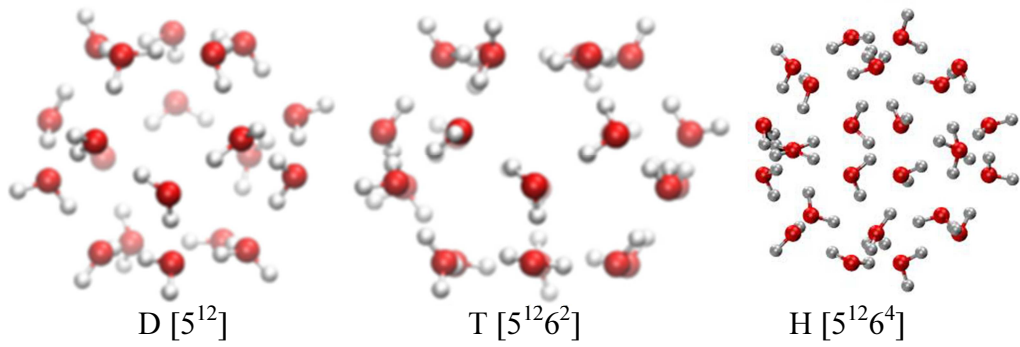


Рисунок 1.1.1 – Многогранники (полости) водных гидратных каркасов (m^γ – γ граней с числом ребер m) [9]

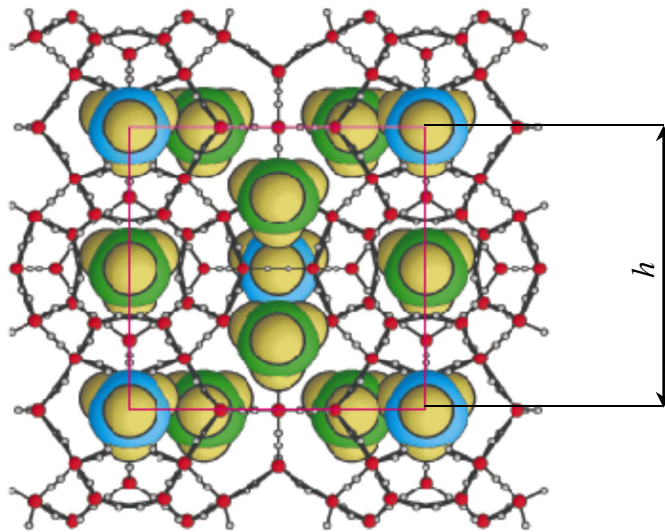


Рисунок 1.1.2 – Фрагмент элементарной ячейки гидрата метана структуры КС-I с его молекулами в малых D- (голубого цвета) и больших T-полостях (зеленого цвета) [10]

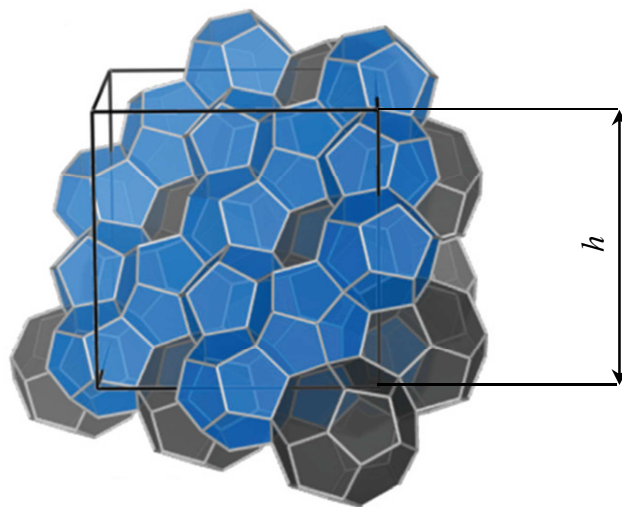


Рисунок 1.1.3 – Фрагмент гидрата структуры КС-II [11]

h – характерный геометрический параметр элементарной ячейки кристаллической решетки гидрата, зависящий от молекул веществ-гидратообразователей (см. табл. 1.1.1).

Таблица 1.1.1 – Величины характерного геометрического параметра h элементарных ячеек кристаллических решеток гидратов из молекул веществ-гидратообразователей

Гидратообразователь	h , нм	Литература	Гидратообразователь	h , нм	Литература
CH ₄	1,202	[12]	C ₂ H ₅ Br	1,726	[6]
C ₂ H ₆	1,203	[12]	CH ₂ =CHF	1,211	[13]
C ₃ H ₈	1,740	[6]	CHF ₃	1,205	[13]
C ₄ H ₁₀	1,744	[12]	CHCl ₃	1,729	[6]
H ₂ S	1,202	[6]	CHClF ₂	1,197	[15]
CO ₂	1,207	[13]	CH ₂ Cl ₂	1,728	[6]
Cl ₂	1,188	[14]	CH ₃ I	1,714	[13]
Ne	1,202	[12]	CH ₃ Cl	1,200	[6]
Ar	1,202	[12]	CFCl ₃	1,729	[13]
Kr	1,202	[12]	CF ₂ Cl ₂	1,737	[13]
Xe	1,197	[6]	CCl ₃ Br	1,757	[6]
Br ₂	1,204	[6]	CCl ₄	1,746	[6]
SO ₂	1,197	[13]	C ₂ H ₄ O	1,200	[16]
N ₂ O	1,203	[6]	C ₂ H ₄ O (дейтрат)	1,190	[17]
H ₂ Se	1,206	[6]	SF ₆	1,721	[13]
CS ₂	1,730	[6]	C ₆ H ₆	1,748	[6]
C ₂ H ₅ Cl	1,730	[6]	(CH ₃) ₂ S	1,739	[13]
CH ₂ Cl–CH ₂ Cl	1,751	[13]	(CH ₃) ₂ CH	1,757	[6]
CH ₃ ·CHF	1,121	[13]	CCl ₃ –NO ₂	1,760	[13]
CH ₃ ·CF ₂ Cl	1,729	[13]	<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br	1,742	[13]
CH ₃ SH	1,212	[6]	C ₄ H ₄ O	1,730	[16]
(CH ₃) ₂ O	1,747	[13]	C ₄ H ₈ O	1,724	[18]

Структура КС-I характеризуется пространственной группой Pm-3n кубической сингонии, содержит 46 молекул воды. В ее элементарную ячейку входят 2 малые полости типа *D* и 6 больших полостей типа *T*. Такая структура характерна для гидратов сравнительно небольших молекул-гостей, способных стабилизировать как малые, так и большие полости без существенного искажения каркаса.

Структура КС-II характеризуется пространственной группой Fd-3m кубической сингонии, содержит 136 молекул воды. Ее элементарная ячейка включает 16 малых полостей типа *D* и 8 больших полостей типа *H*. По сравнению с КС-I эта структура содержит более крупные полости и может стабилизироваться молекулами-гостями большего размера.

Характерные размеры полостей: $D \approx 0,48$ нм; $T \approx 0,59$ нм; $H \approx 0,69$ нм.

Различие геометрии полостей в КС-I и КС-II обуславливает различия в равновесных условиях образования, составе гидратной фазы, степени заполнения полостей и ряде других макроскопических параметров.

В настоящей работе объектом дальнейших исследований являются наиболее распространенные в природных и техногенных системах гидраты кубических структур КС-I и КС-II. Иные каркасные модификации гидратных структур в данном обзоре специально не рассматриваются, поскольку они не входят в предмет построения последующих физико-математических моделей и расчетных зависимостей.

Как правило, молекулы сравнительно малого эффективного размера могут стабилизировать как малые, так и большие полости, тогда как более крупные молекулы преимущественно размещаются в больших полостях. Реальное заполнение полостей зависит от типа структуры, природы гостевой молекулы и от того, рассматривается ли простой или смешанный гидрат (табл. 1.1.2, по [19]).

Таблица 1.1.2 – Заполнение гидратообразующими молекулами малых и больших полостей гидратных структур КС-I и КС-II

Молекула		Структура КС-I		Структура КС-II	
		Малые полости	Большие полости	Малые полости	Большие полости
Гидратообразователь	Диаметр, Å	Отношение размеров молекул/полостей			
He	2,28	0,447	0,389	0,454	0,342
H ₂	2,72	0,533	0,464	0,542	0,408
Ne	2,97	0,582	0,507	0,592	0,446
Ar	3,80	0,756	0,649	0,756	0,579
Kr	4,00	0,795	0,683	0,795	0,609
N ₂	4,10	0,815	0,700	0,815	0,624
O ₂	4,20	0,835	0,717	0,835	0,640
CH ₄	4,36	0,867	0,744	0,867	0,664
Xe	4,58	0,911	0,782	0,911	0,698
H ₂ S	4,58	0,911	0,782	0,911	0,698
CO ₂	5,12	1,018	0,874	1,018	0,780
N ₂ O	5,25	1,044	0,897	1,044	0,800
C ₂ H ₂	5,73	1,139	0,978	1,139	0,873
C ₂ H ₄	5,50	1,094	0,939	1,094	0,838
C ₂ H ₆	5,50	1,094	0,939	1,094	0,838
c-C ₃ H ₆	5,80	1,153	0,990	1,153	0,883
C ₃ H ₈	6,28	1,249	1,072	1,249	0,957
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	6,50	1,292	1,110	1,292	0,990
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	7,10	1,412	1,212	1,412	1,081

Отсутствие заливки соответствует полостям, которые могут быть заняты, когда гидрат является двойным или смешанным (несколько типов поглощенных молекул). Жирные цифры соответствуют полостям, занимаемым простым гидратом (только один тип молекул).

Сами по себе кристаллические решетки гидратов отличаются от модификаций ледяной (гексагональной, тригональных, кубических, тетрагональных, ромбических) тем, что они термодинамически метастабильны, если не заполнены минимальным количеством молекул гидратообразователя. Показано, что пустой каркас типа лед XVI при атмосферном давлении проявляет метастабильность и при нагреве претерпевает перестройку в более устойчивые ледяные модификации, что иллюстрирует неустойчивость незаполненных клатратоподобных каркасов вне специальных условий [20].

Выводы по п. 1.1

Гидраты представляют собой иерархически организованную форму конденсированного состояния, в которой макроскопическая устойчивость фазы определяется геометрией полостей, степенью их заполнения и энергетикой взаимодействия между молекулами воды и гостя. Определяющее значение для настоящего исследования имеют кубические структуры КС-I и КС-II, поскольку именно они являются наиболее распространенными и технологически значимыми.

1.2 Модели образования и аналитические зависимости роста гидратов

Процессы образования и роста гидратов представляют собой классический пример иерархического фазового перехода в конденсированных средах, охватывающего масштабы от молекулярных взаимодействий до макроскопического формирования новой фазы. Существующие математические модели этих процессов отражают эволюцию научных парадигм: от термодинамического описания к признанию ключевой роли кинетики и молекулярных механизмов. Однако разрозненность этих подходов и их ориентация на отдельные пространственно-временные масштабы не позволяют построить целостную теоретическую картину.

1.2.1 Историко-аналитический обзор подходов

Хронологический анализ показал [21] поэтапное развитие представлений о процессах гидратообразования:

1) эмпирико-термодинамический этап (до 1950-х гг.) характеризовался накоплением экспериментальных данных о равновесных параметрах и описанием в рамках классической термодинамики – модели данного периода (например, [22]) устанавливали границы устойчивости гидратов, но не раскрывали механизмов их формирования;

2) феноменологический этап (1950-1990-е гг.) ознаменовался созданием первых статистико-термодинамических моделей, в частности, фундаментальной модели ван-дер-Ваальса – Платтеу [2] и ее модификаций (Пэрриша – Прауснитца [23], Слоана [24]), позволивших проводить количественные расчеты равновесных условий, однако они оставались в рамках концепции равновесного фазового перехода, игнорируя кинетику и стадию нуклеации;

3) молекулярно-динамический этап (с 1990-х гг. по настоящее время) связан с развитием вычислительной физики и осознанием того, что гидратообразование является сложным неравновесным процессом самоорганизации: появление мощных вычислительных методов (молекулярная динамика, методы Монте-Карло) позволило перейти от описания состояний к моделированию динамики процесса на молекулярном уровне (Квамме [25], Роджер [26], Алави [27]).

Параллельно с молекулярно-динамическим этапом развивались кинетические модели (Энглеzosа – Бишну [28], Кашиева – Фирузабади [29]), описывающие скорость роста на основе уравнений массопереноса.

С тех пор, как была создана первая модель фазового равновесия гидратов, основанная на статистической термодинамике [2], предложены более точные модели прогнозирования. Пэрриш и Праусниц [23] использовали эмпирическую корреляцию для вычисления постоянной Ленгмюра, что значительно упростило применение модели ван-дер-Ваальса – Платтеу.

Основным недостатком модели ван-дер-Ваальса – Платтеу является ее слабая способность предсказывать высокие и низкие давления и температуры

гидратообразования [30]. Чтобы преодолеть недостаток модели Пэрриша – Праусница в прогнозировании давления асимметричных смесей, Нг и Робинсон [31] модифицировали химический потенциал воды в гидратной фазе, что улучшило результаты прогнозирования.

Джон и др. заметили [32] влияние несферических и внешних молекул воды в молекулах-гостях на общую потенциальную энергию полости. Они использовали трехслойную сферическую модель для описания взаимодействия между молекулами-гостями в гидратной полости и молекулами воды вокруг полости и ввели поправочный коэффициент, чтобы скорректировать несферические характеристики молекул. Чен и Гуо [33] усовершенствовали модель [32] и предсказали условия образования гидрата. Ду и Гуо [34] посчитали, что сходство между процессом, когда молекулы газа окружены молекулами воды, и процессом изотермической адсорбции Ленгмюра не так велико, как полагали ван-дер-Ваальс и Платтеу.

Методы прогнозирования фазового равновесия гидратов в основном представлены методом энтальпийно-энтропийных диаграмм [35], термодинамическими моделями [33, 36] и алгоритмами нейронных сетей [37-39]. Метод Катца является самым ранним из разработанных методов, но в нем отсутствует понимание структуры гидратов, что приводит к значительным погрешностям. Метод нейронных сетей, включающий применение многослойного персептрона и функции радиального распределения, в последние годы постепенно становится актуальной темой исследований, но все еще пригоден только для конкретных гидратообразователей.

Каждый этап расширял интерпретационную базу, однако ни один из них не обеспечивал воспроизводимого, масштабируемого описания полного цикла «образование – рост – диссоциация» в широких термобарических диапазонах и для многокомпонентных смесей, что обусловлено фрагментарностью учета неравновесной кинетики и условий массо- /теплопереноса, сильной зависимостью моделей от эмпирических коэффициентов и калибровки, а также проблемой масштабирования.

Вследствие этого актуальна разработка физико-математического аппарата, связывающего молекулярные параметры и межмолекулярные потенциалы с макроскопическими термобарическими и кинетическими характеристиками гидратов.

1.2.2 Классификация существующих моделей

Согласно обобщенному анализу, модели процессов гидратообразования могут быть условно разделены на четыре основных класса (табл. 1.2.1):

- термодинамические, основанные на уравнениях состояния и описании равновесия фаз;
- кинетические, моделирующие скорость нуклеации и роста кристаллов на основе энергетических барьеров;
- молекулярно-динамические, основанные на прямом моделировании межмолекулярных взаимодействий и структурообразования;
- гибридные, совмещающие макроскопические и микроскопические описания.

Таблица 1.2.1 – Классификация существующих моделей гидратообразования

Тип модели	Принцип и представители	Преимущества	Ограничения и недостатки
Термодинамические	Основаны на уравнении ван-дер-Ваальса–Платтеу и его модификациях; развитие – модели Пэрриша – Прауснитца, Слоана	Позволяют описывать равновесные условия образования гидратов, удобны для расчетов	Не учитывают кинетику и неравновесные эффекты; чувствительны к выбору параметров фугитивности
Кинетические	Энглеzosа – Бишну, Качиева – Фирузабади, Гриценко и др. – описывают скорость нуклеации и роста кристаллов	Отражают динамику процессов	Требуют эмпирических коэффициентов, плохо экстраполируются; феноменологические уравнения роста не выводятся из первых принципов, а подбираются
Молекулярно-динамические / статистико-механические	Квамме, Алави – Рипмейстера, Шабарова и др.	Позволяют моделировать процесс на атомарном уровне	Ограничены масштабами и высокими вычислительными затратами, не позволяют напрямую выйти на макроскопические параметры
Гибридные и мультиуровневые	Совмещают элементы термодинамики и кинетики, используют методы вычислительной гидродинамики и параметризацию молекулярной динамики	Позволяют учитывать условия переноса массы и тепла	Не обладают универсальностью, требуют аппроксимации большого числа параметров; проблема «сшивки» данных между масштабами часто решается специально для случая

Термодинамические модели корректно описывают равновесие, но игнорируют стадию нуклеации; кинетические требуют эмпирических коэффициентов и чувствительны к условиям эксперимента; молекулярно-динамические ограничены малыми масштабами и высокими вычислительными затратами; гибридные пока не обеспечивают универсальности расчетов. Эти ограничения обусловлены тем, что каждая модель рассматривает только отдельный уровень иерархии процесса – молекулярный, мезо- или макроуровень.

Положения некоторых моделей рассмотрены ниже.

1.2.2.1 Модель ван-дер-Ваальса – Платтеу

В модели впервые предложено последовательное статистико-механическое описание гидратов как твердых растворов включения. Физико-математические основы модели можно свести к следующим ключевым тезисам:

- гидрат рассматривается как кристаллический каркас из молекул воды, содержащий две подрешетки;
- вклад молекул в свободную энергию не зависит от способа заполнения полостей;
- молекулы гидратообразователя локализованы в полостях, и полость не может содержать более одной молекулы;
- взаимодействия молекул гидратообразователя пренебрегаются.

Основу модели составляет расчет химического потенциала воды в гидратной фазе (μ_H) относительно ее химического потенциала в пустом (гипотетически стабильном) каркасе (μ_β):

$$\mu_H(T, P) = \mu_\beta(T, P) + R \cdot T \sum_i v_i \cdot \ln \left(1 - \sum_i \theta_{ij} \right), \quad (1.2.1)$$

где v_i – число полостей типа i (малые, большие) на одну молекулу воды в каркасе; R – универсальная газовая постоянная, T – температура; θ_{ij} – степень заполнения полости типа i молекулой гидратообразователя типа j :

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij}(T) \cdot f_i}{1 + \sum_k C_{ij}(T) \cdot f_k}, \quad (1.2.2)$$

где f_j – фугитивность компонента j в газовой фазе, рассчитываемая из уравнения состояния; $C_{ij}(T)$ – константа Ленгмюра, характеризующая силу взаимодействия молекулы j с полостью типа i , является функцией температуры и определяется через потенциал взаимодействия «гость – полость»:

$$C_{ij}(T) = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^R r^2 \exp\left(-\frac{\omega_{i,i}(r)}{k_B T}\right) dr, \quad (1.2.3)$$

где $\omega_{i,i}(r)$ – потенциал «гость – полость».

Равновесие между гидратной (H) и водной фазами (L_w) описывается итерационно решаемым уравнением равенства химических потенциалов воды:

$$\mu_H(T, P, \theta_{ij}) = \mu_L(T, P). \quad (1.2.4)$$

Входными параметрами являются: термобарические условия, состав газа, соленость, потенциалы и уравнения состояния.

Среди ограничений необходимо отметить неучет кинетики, метастабильности, а также чувствительность к выбору потенциала «гость – полость» и уравнения состояния.

1.2.2.2 Кинетические модели образования гидратов

Основываясь на законе Фика и допущении о доминирующем влиянии массопереноса под действием движущей силы – разности фугитивностей газа в гидратообразующей системе и при равновесных условиях гидратообразования скорость роста гидратов (на одну частицу, с точки зрения общей движущей силы), определяется из системы уравнений [40]:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K \cdot A(f - f_0), \quad (1.2.5)$$

$$r(t) = \int_0^\infty \left(\frac{dn}{dt}\right)_p \varphi(r, t) dr = 4 \cdot \pi \cdot K \cdot \mu_2 (f - f_0) \quad (1.2.6)$$

$$\mu_2 = \int_0^\infty r^2 \varphi(r, t) dr, \quad (1.2.7)$$

$$r \approx \frac{D}{y} (C - C_n), \quad (1.2.8)$$

где n – число молей газа, перешедших в гидрат за время t ; A – площадь поверхности ядра кристаллизации, м^2 ; K – параметр, характеризующий массообмен на поверхности ядра кристаллизации, $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{МПа} \cdot \text{с})$; f и f_0 – фугитивности газа в гидратообразующей системе и при равновесных условиях соответственно, МПа; r – характерный размер отдельного ядра, м; $\varphi(r, t)$ – функция распределения частиц по размерам, м^{-4} ; μ_2 – распределение размеров ядер кристаллизации ($\text{м}^2/\text{м}^3$); D – коэффициент диффузии газа в воде; y – толщина диффузионного пограничного слоя на поверхности ядра кристаллизации; C – концентрация молекул гидратообразователя в объеме воды; C_n – концентрация молекул газа в непосредственной близости от поверхности ядра кристаллизации.

В работе [3] описана зависимость времени τ полного перехода в гидрат газа, содержащегося в пузырьке:

$$\tau = \frac{6\Delta H P d}{z T_1 K (T_1 - T_2) R}, \quad (1.2.9)$$

где ΔH – теплота гидратообразования, Дж/моль; P – равновесное давление образования гидрата, Па; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); z – фактор сжимаемости газа; d – диаметр пузырька, м; K – коэффициент теплопередачи, Дж/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$); T_1 – температура гидратообразования, К; T_2 – равновесная температура воды, окружающей пузырек, К.

Согласно уравнению (1.2.9), время τ полного перехода в гидрат газа, содержащегося в пузырьке, прямо пропорционально его диаметру. Однако это противоречит процессу массопереноса газа через сферическую поверхность, который при прочих фиксированных условиях и без специального учета зависимости коэффициента массоотдачи от диаметра не согласуется с линейной зависимостью времени гидратообразования от диаметра пузырька. Необходимо отметить, что противоречие в модели проистекает из некорректного выделения лимитирующей стадии.

Влияние теплопроводности учитывается уравнением, полученным в [41]:

$$\tau_i = \frac{P r_0^2 \Delta H}{6k \Delta t z R T} \left(1 - \frac{3r_h^2}{r_0^2} + \frac{2r_h^3}{r_0^3} \right), \quad (1.2.10)$$

где ΔH – теплота гидратообразования; k – коэффициент теплопроводности

гидрата, зависящий от его состава, для гидрата метана $k \approx 0,2$ Дж/(м·с·К); Δt – средняя разность температуры, К.

Влияние диффузии и теплопроводности на время образования гидрата оценивается по соотношению:

$$\frac{\tau}{\tau_i} = \frac{nk\Delta t}{D\Delta f\Delta H}. \quad (1.2.11)$$

Отмечается, что в образовании гидрата определяющую роль играет диффузия.

Рост пленки гидрата M_H , кг/с, на поверхности воды определяется из системы уравнений [41]:

$$M_H = \pi \cdot h \cdot \rho \cdot v_r^2 \cdot J \cdot \tau. \quad (1.2.12)$$

$$v_r = a \cdot \exp\left(\frac{\Delta T \cdot b}{10P}\right). \quad (1.2.13)$$

$$J = c \cdot \exp\left(\frac{-\Delta T \cdot u}{20\sqrt{P}}\right) \sqrt{T}. \quad (1.2.14)$$

где h – толщина образующейся пленки гидрата, мм; ρ – плотность гидрата; v_r – скорость радиального роста гидратной пленки на поверхности газ – вода, мм/с; J – скорость образования зародышей кристаллизации гидрата метана [$1/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$] на свободной поверхности раздела газ – вода от давления P [МПа] и переохлаждения ΔT ; a , b , c , u – эмпирические коэффициенты, зависящие от давления системы; τ – время контакта, с.

Скорость накопления гидрата при объемном образовании на поверхности гидрата определяется как массовая скорость диффузии воды M_ω через плоскую гидратную пленку толщиной h и поверхностью F :

$$M_\omega = D_\omega \frac{F\Delta f\rho_\omega}{h}, \quad (1.2.15)$$

где D_ω – коэффициент диффузии воды через пленку гидрата (для гидрата метана $5 \cdot (10^{-6} - 10^{-8})$ см²/с, для природного газа относительной плотности 0,6 $D_\omega = 10^{-6}$ см²/с; Δf – разность фугитивности паров воды над жидкостью и гидратом; ρ_ω – плотность воды в гидратном состоянии (от 0,792 до 0,757); h – толщина гидратной пленки за время образования гидрата τ :

$$h = \sqrt{\frac{2D\Delta ft}{n}}, \quad (1.2.16)$$

где n – гидратное число.

1.2.2.3 Микрофизические модели

Предположив, что причиной преобразования льда в гидрат служит диффузия, Гройсман [42] вывел следующее выражение:

$$\tau = \frac{r_0^2}{6D} \frac{x_\phi}{1 - x_\phi} \quad (1.2.17)$$

$$x_\phi = x(\xi, \tau) = \frac{M_\Gamma}{M_\Gamma + nM_B}, \quad (1.2.18)$$

где τ – время преобразования шарика льда радиусом r_0 (м) в гидрат, с; D – коэффициент диффузии газа в гидрате (10^{-14} м²/с); x_ϕ – концентрация газа в шарике, доли единицы; ξ – толщина слоя льда, перешедшего в гидрат на поверхности шарика; M_Γ и M_B – молярные массы газа и воды соответственно; n – текущее гидратное число.

Авторы работы [43] предполагая, что при образовании гидрата его внешняя поверхность растёт, адсорбируя молекулы газа, массу Δm_Γ газа, перешедшего в гидрат за время $\Delta\tau$, определяют из системы уравнений:

$$\Delta m_\Gamma = -D \frac{\Delta\rho}{\lambda} S \Delta\tau, \quad (1.2.19)$$

$$D = \lambda\omega = 2ae^{\frac{\Delta H_{уд}m}{zRT}} \beta_p \frac{V}{S}, \quad (1.2.20)$$

$$\lambda = 2ae^{\frac{\varepsilon_s}{2kT}} = 2ae^{\frac{\Delta Hm}{zRT\gamma}}, \quad (1.2.21)$$

где S – площадь адсорбционного слоя, м²; $\Delta\rho$ – разность плотностей газа над адсорбционным слоем и в нём; λ – длина диффузионного пробега молекул, м; ω – характерная скорость диффузии, м/с; a – параметр кристаллической решетки гидрата, м; $\Delta H_{уд}$ – удельная теплота сублимации газа, Дж/кг (для пропана и бутана составляет соответственно 426,5 и 386 кДж/кг); ΔH – теплота гидратообразования, Дж/кг; m – молярная масса, кг/моль; z – фактор сжимаемости газа; $R = 8,31441$ Дж/(моль·К)

– универсальная (молярная) газовая постоянная; T – температура системы, К; ε_s – энергия адсорбции; k – постоянная Больцмана; β_p – кристаллографический кинетический коэффициент [44]; V – объем газа в реакторе, м³; γ – число граней гидрата.

1.2.2.4 Гибридные и мультиуровневые модели

В гибридной модели Квамме [45] и ее дальнейших модификациях [46, 47] классическая термодинамическая модель ван-дер-Ваальса–Платтеу используется для расчета движущей силы $\Delta\mu$, а поверхностная кинетика вводится через энергетический барьер (как аналог уравнения Аррениуса) [48]:

$$\frac{dn}{dt} = k_0 \cdot A \left(-\frac{E_a(\Delta\mu)}{RT} \right) \left(\frac{\Delta\mu}{RT} \right)^m, \quad (1.2.22)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель (Аррениуса), м/(с·Па); E_a – энергия активации элементарного акта образования, Дж/моль; m – эмпирический показатель степени (1–2).

Энергия активации параметризуется по данным молекулярной динамики. Модель является полуэмпирической, кроме того масштаб времени ограничен.

В модели Слоана [24] объединяются термодинамические расчеты модели ван-дер-Ваальса – Платтеу для определения равновесной температуры и кинетического уравнения Энглезоса – Бишну [28] и Кащиева – Фирузабади [29] для скорости роста:

$$\frac{dn}{dt} = k_0 \cdot A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[1 - \frac{P}{P_{eq}(T)} \right]^m, \quad (1.2.23)$$

Мультиуровневые фазово-полевые модели типа [49] включают описание роста фронта гидрата через параметр порядка φ , сопряженное с уравнениями переноса тепла и массы:

$$\frac{d\varphi}{dt} = -M \frac{\partial F}{\partial \varphi}, \quad (1.2.24)$$

$$F = \int \left[f(\varphi) - \Delta\mu\varphi + \frac{\kappa}{2} |\nabla\varphi|^2 \right] dV, \quad (1.2.25)$$

где M – подвижность фазы, связанная с кинетикой, м³/(Дж·с); κ – коэффициент межфазной энергии, Дж/моль; $f(\varphi)$ – потенциал, задающий устойчивые состояния.

1.2.2.5 Ключевые физические проблемы, выявленные при анализе моделей

1. Существующие кинетические модели постулируют наличие «ядер кристаллизации» с заданным распределением по размерам, но не описывают молекулярный механизм их возникновения. Исследования молекулярной динамики [50] показывают, что нуклеация происходит по механизму «локального упорядочения»: сначала образуются плотные аморфные кластеры, которые затем кристаллизуются, что не находит отражения в классических моделях.

2. Анализ моделей роста из пузырька газа и на твердой поверхности показывает, что они основаны на различных физических допущениях о лимитирующей стадии (диффузия, теплоперенос или поверхностная кинетика). Это приводит к принципиальным расхождениям в прогнозах. Так, противоречие в модели Гриценко и др., где время образования гидрата линейно зависит от диаметра пузырька, в то время как массоперенос через сферическую поверхность зависит от диаметра квадратично, свидетельствует о некорректном выделении лимитирующей стадии в исходной модели.

3. Ни одна из рассмотренных моделей не способна адекватно описать наблюдаемые на опыте метастабильные состояния водно-газовой системы и эффекты самоорганизации гидратной фазы. Это связано с тем, что они не учитывают нелинейную динамику системы и эволюцию параметра порядка, характеризующего степень упорядочения гидратной фазы.

Проведенный анализ демонстрирует, что каждый класс моделей рассматривает лишь отдельный уровень иерархии процесса – молекулярный, мезо- или макроуровень. Для корректного описания всего цикла гидратообразования необходимо объединение этих уровней в едином физико-математическом аппарате.

Выводы по п. 1.2

Представленные математические модели образования и роста гидратов (на ядрах кристаллизации, из пузырька газа, в виде пленки и т. д.) носят частный характер, справедливы в установившихся условиях и ограниченных термобарических диапазонах. Существующие подходы основаны на различных, зачастую противоречивых, физических допущениях о лимитирующих стадиях процесса, что приводит к значительным расхождениям расчетных результатов при одинаковых исходных данных.

Ключевой проблемой является разрыв между масштабами: молекулярные модели не выходят на макроскопические параметры, а кинетические и термодинамические модели не имеют фундаментального молекулярного обоснования.

Таким образом, для преодоления выявленных фундаментальных ограничений необходима разработка нового системно-интегративного физико-математического аппарата. Такой аппарат должен сочетать:

- термодинамическое описание равновесных состояний;
- кинетическое описание скоростей процессов с учетом реальных молекулярных механизмов;
- молекулярно-динамические расчеты для параметризации моделей и изучения элементарных актов;
- методы неравновесной термодинамики и синергетики для описания самоорганизации и метастабильных состояний.

1.3 Модели диссоциации гидратов

Процесс диссоциации (разложения) гидратов представляет собой не просто обратный фазовый переход, а сложный многостадийный процесс, протекающий в сильно неравновесных условиях. Его адекватное математическое описание критически важно для решения таких прикладных задач, как разработка месторождений и транспорт газа, опреснение воды и технологии разделения газовых смесей.

Однако, как показывает анализ, современные модели диссоциации в значительной степени сосредоточены на определении термодинамических границ равновесия, в то время как физические аспекты кинетики и, в особенности, метастабильных состояний гидратов, остаются недостаточно изученной и формализованной.

1.3.1 Физическая природа и стадийность процесса диссоциации

В отличие от равновесного образования, диссоциация гидратов инициируется выводом системы из состояния равновесия и характеризуется последовательностью стадий:

- 1) подвод тепла и/или снижение давления – является движущей силой процесса, определяющей термодинамический потенциал распада;
- 2) дестабилизация кристаллической решетки – на молекулярном уровне происходит разрыв ван-дер-ваальсовых связей, удерживающих молекулы-гости в полостях, и перестройка водородных связей водного каркаса;
- 3) рост фронта диссоциации – процесс начинается на поверхности кристалла или дефектах решетки и распространяется вглубь в виде движущейся границы раздела «гидрат – продукт разложения»;
- 4) диффузия высвободившегося газа через слой продуктов разложения (воду, лед или новую гидратную пленку) к свободному объему;
- 5) отвод продуктов разложения – на макроуровне это определяет общую скорость процесса, которая может лимитироваться как кинетикой собственно распада, так и скоростью тепло- и массопереноса.

Существующие модели, как правило, являются феноменологическими и описывают скорость диссоциации как функцию перепада давления ΔP или температуры ΔT , не вскрывая физических механизмов на молекулярном уровне.

1.3.2 Эффект самоконсервации и метастабильные состояния: нерешенная проблема физики конденсированного состояния

Ключевым проявлением сложной природы диссоциации является эффект самоконсервации, впервые детально описанный в работах [51, 52]. Данное явление заключается в аномально низкой скорости разложения гидратов в определенной области температур, где, согласно термодинамическому равновесию, гидрат должен быть нестабилен.

Физический механизм эффекта связывают с образованием на поверхности диссоциирующего гидрата плотной, малопроницаемой барьерной пленки. В зависимости от условий, эта пленка может представлять собой:

- 1) слой льда, образующийся при замерзании высвободившейся воды;
- 2) плотную гидратную пленку с измененными свойствами;
- 3) комбинацию гидратной и ледяной фаз.

Эта пленка кинетически «запирает» основную массу гидрата, создавая значительный барьер для диффузии молекул газа и/или теплового потока, тем самым, стабилизируя метастабильное состояние гидрата на протяжении длительного времени. Данный эффект рассматривается как один из возможных механизмов, способствующих сохранению природных реликтовых гидратов вне классических зон стабильности [48]. Это проиллюстрировано на диаграммах типа представленной на рис. 1.3.1 [53].

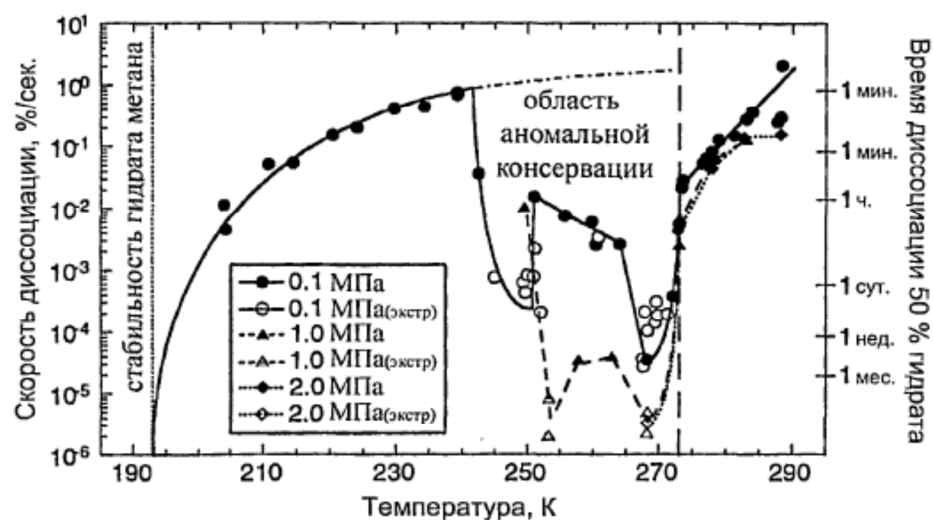


Рисунок 1.3.1 – Скорость диссоциации гидрата метана по времени разложения до 50 % массы после сброса давления до 0,1, 1,0 и 2,0 МПа при различных температурах [53]

С точки зрения физики конденсированного состояния, эффект самоконсервации является ярким примером образования метастабильной фазы с кинетическим ограничением, где скорость релаксации системы к минимуму свободной энергии (газ + лед) резко замедлена из-за формирования промежуточной барьерной структуры.

1.3.3 Анализ существующих подходов к моделированию диссоциации

1.3.3.1 Поверхностно-кинетическая модель Энглесоса – Бишну

Модель [28] основана на предположении, что процесс диссоциации лимитируется скоростью элементарного акта распада кристаллической решетки на границе раздела фаз.

Для гидрата метана уравнение скорости согласно модели имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = k \cdot A(P_{eq} - P)^m, \quad (1.3.1)$$

где n – количество выделившегося газа, моль; k – кинетическая константа, м/(с·Па); A – активная поверхность гидрата, м²; P_{eq} – равновесное давление при данной температуре; P – текущее давление газа; m – эмпирический показатель степени.

Температурная зависимость константы скорости определяется уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (1.3.2)$$

где E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Модель применима для описания разложения тонких образцов при хорошем теплообмене и отсутствии барьерного слоя (например, быстрый сброс давления), в ней не учитывается тепломассоперенос; применима только в начальной стадии диссоциации. Кинетические модели могут удовлетворительно описывать диссоциацию в условиях, когда метастабильные эффекты не проявляются (например, модель Кима с соавт. [54]), при этом они являются феноменологическими: ключевые параметры (эффективная теплопроводность, коэффициент диффузии, кинетическая константа) зависят от конкретных условий и требуют экспериментального определения для каждой системы. Они не способны априорно предсказать возникновение и продолжительность эффекта самоконсервации.

1.3.3.2 Тепло-лимитированные модели (типа задачи Стефана)

К моделям этого типа можно отнести однофазную модель (Макогона [41]; Слоана [24]), двухфазную модель, учитывающую теплоперенос через воду [54], модель диссоциации под изобарическими условиями с внутренним подводом тепла [33]), модель, учитывающую фазовые переходы воды [56], численные и обобщенные модели [57].

При низких температурах и больших объемах гидрата основной лимитирующий фактор – отвод теплоты фазового перехода. Модель аналогична задаче Стефана для подвижной границы:

$$\rho_h \cdot L \frac{dX}{dt} = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=X(t)}, \quad (1.3.3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (1.3.4)$$

$$0 < x < X(t), \quad (1.3.5)$$

$$T(0, t) = T_\infty, \quad (1.3.6)$$

$$T\{X(t), t\} = T_m, \quad (1.3.7)$$

где ρ_h – плотность гидрата, кг/м³; $X(t)$ – положение фронта диссоциации в момент времени t , м; L – удельная теплота диссоциации гидрата; λ – эффективная теплопроводность слоя продуктов, Вт/(м·К); T_∞ – температура на внешней поверхности системы, К; T_m – температура на фронте диссоциации, К.

Решение дает зависимость $X(t) \sim \sqrt{t}$, что согласуется с поведением при стационарном подводе теплоты.

При наличии ледяной корки в уравнение вводится дополнительное термическое сопротивление слоя:

$$R = \frac{\delta_{ice}}{\lambda_{ice}} + \frac{\delta_w}{\lambda_w} \quad (1.3.8)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{T_\infty - T_i}{\rho_h \cdot L \cdot R} \quad (1.3.9)$$

где δ_{ice} , δ_w – толщины слоев, соответственно, льда и воды; T_i – температура на внутренней границе слоя льда, если лед рассматривается как отдельная фаза между гидратом и водой, К.

Модели этого типа применимы для макроскопических образцов, низких температур и слабой диффузии газа, кроме того, ими не учитывается массоперенос.

1.3.3.3 Диффузионно-лимитированные модели

При диссоциации частиц гидрата в среде с низким теплопереносом (вода, газ) скорость процесса определяется диффузией газа сквозь слой продуктов разложения.

К моделям этого типа можно отнести пленочную (однослойную) модель диффузии через слой льда [52, 53], сферическую модель типа «усыхающего ядра» [41, 54], а также модель пермеации через лед [58, 59].

Используется приближение «усыхающего ядра»:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{D}{\rho_h \cdot R} (C_s - C_\infty), \quad (1.3.10)$$

где R – текущий радиус ядра гидрата, м; D – эффективный коэффициент диффузии, м²/с; C_s , C_∞ – концентрации газа на поверхности и в окружающей среде.

Интегрирование дает закон вида $(1 - (R/R_0)^3) \propto t$.

Диффузионно-лимитированные модели описывают режимы, когда скорость диссоциации определяется переносом газа через слой продуктов распада – лед, воду или поровую среду. Модели применимы для гранулированных гидратов, пористых сред и умеренных давлений. Основным ограничением данного типа моделей является то, что переход к более универсальному описанию требует фазово-полевых или многоуровневых подходов, сочетающих диффузию, теплоперенос и микроструктурную динамику.

1.3.3.4 Модель с барьерным слоем

К моделям этого типа можно отнести модели, описанные в работах [58-62].

При диссоциации при температурах $T < 273$ К и малом теплоподводе на поверхности гидрата формируется ледяная или плотная гидратная пленка, препятствующая диффузии и отводу теплоты.

Тогда скорость диссоциации описывается уравнением:

$$m = \frac{D_f}{\delta} \cdot A(C_s - C_\infty), \quad (1.3.11)$$

$$\rho_h L \frac{dX}{dt} = -\frac{T_s - T_\infty}{R_t}, \quad (1.3.12)$$

где D_f – эффективная диффузия газа в пленке (на 2–3 порядка ниже, чем в воде); δ – ее толщина (10^{-5} – 10^{-4} м); R_t – термическое сопротивление пленки; T_s , T_∞ – температуры поверхности и среды, К.

При этом толщина пленки изменяется со временем:

$$\frac{d\delta}{dt} = K_f \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) - K_m (T - T_c), \quad (1.3.13)$$

где K_f , K_m – константы формирования и подтаивания пленки, T_m – температура плавления, T_c – температура плавления, K .

Модели применимы для описания разложения при пониженных температурах, когда наблюдаются длительные периоды стабильности.

1.3.3.5 Модель фронта разложения (подход фазового поля)

Для описания распространения подвижной границы «гидрат – продукт разложения» применяется фазово-полевой подход, позволяющий учитывать морфологию и неравновесные эффекты.

Вводится параметр порядка $\varphi(r, t)$:

$$\frac{d\varphi}{dt} = -M \frac{\partial F}{\partial \varphi}, \quad (1.3.14)$$

$$F = \int \left[\frac{\kappa}{2} |\nabla \varphi|^2 + f(\varphi; T, P, \Delta\mu) \right] dV, \quad (1.3.15)$$

где M – подвижность, связанная с кинетикой разложения; κ – коэффициент межфазной энергии; $f(\varphi)$ – потенциал, задающий устойчивые состояния (гидрат и продукты); $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов.

В сопряжении решаются уравнения теплопередачи и диффузии:

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) - L \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (1.3.16)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D(\varphi) \nabla c). \quad (1.3.17)$$

Модели применимы для описания морфологии и фронтов диссоциации, а также переходных процессов между равновесием и самоконсервацией.

1.3.3.6 Молекулярно-динамическое моделирование

Основными для этого типа являются такие модели, как [27].

Молекулярно-динамическое моделирование позволяет визуализировать формирование ледяного слоя на поверхности гидрата при низких температурах. Однако вычислительная сложность не позволяет методами молекулярно-динамического мо-

делирования охватить временные и пространственные масштабы, необходимые для моделирования всего процесса диссоциации макроскопического образца и количественного описания кинетики эффекта самоконсервации.

1.3.3.7 Сравнение применимости и лимитирующих факторов

Существующие модели диссоциации охватывают разные масштабы процесса – от молекулярного до макроскопического – и различаются по лимитирующему механизму (табл. 1.3.1).

Таблица 1.3.1 – Сравнение применимости и лимитирующих факторов

Тип модели	Лимитирующий фактор	Масштаб	Типичный диапазон T, P
Поверхностно-кинетическая	Разрыв решетки	микро-мезо	270–285 К
Тепло-лимитированная	Подвод теплоты	мезо	250–273 К
Диффузионно-лимитированная	Перенос газа	мезо	260–280 К
С пленкой	Диффузия и теплоперенос через барьер	макро	240–273 К
Фазово-полевой	Динамика фронта, морфология	мезо-макро	250–290 К

1.3.4 Выявленные пробелы и постановка задачи

Проведенный анализ позволяет выявить следующие фундаментальные пробелы в математическом описании диссоциации гидратов:

1. Отсутствует математический аппарат для описания динамики границы раздела «гидрат – продукт разложения» с учетом одновременного протекания процессов распада решетки, фазовых переходов воды (в лед) и диффузионного транспорта. Методы механики разрушения или модели фазового поля, применяемые для описания других фазовых переходов, к гидратам применяются крайне ограниченно.

2. Существует разрыв между молекулярными моделями, изучающими механизм распада, и макроскопическими моделями, описывающими перенос. Отсутствуют методики параметризации макроскопических моделей на основе данных симуляций молекулярно-динамического моделирования для условий диссоциации.

Выводы по п. 1.3

1. Диссоциация гидратов представляет собой сложный многостадийный неравновесный процесс, кинетика которого может кардинально меняться при проявлении метастабильных состояний, в первую очередь, эффекта самоконсервации.

2. Существующие физико-математические модели диссоциации носят преимущественно феноменологический характер и не способны адекватно описать физику метастабильных состояний.

3. Необходима разработка физико-математического аппарата, который бы явно учитывал формирование и свойства барьерной пленки как фактора, определяющего метастабильность, сочетал в себе мезоскопическое описание фронта диссоциации с макроскопическими уравнениями тепломассопереноса и использовал данные молекулярного моделирования для определения параметров модели.

1.4 Методы определения равновесных термобарических параметров фазовых состояний гидратов

Знание равновесных термобарических параметров фазовых состояний гидратов является основой для определения параметров процессов их образования или диссоциации. Они необходимы для расчетов некоторых основных физико-химических параметров процессов гидратообразования, например, гидратных чисел, плотностей гидратов, энергий их образования (диссоциации).

Равновесные термобарические параметры обычно определяют по эмпирическим диаграммам и/или математическим зависимостям, представленным ниже. Хорошо разработаны диаграммы для индивидуальных и многокомпонентных газов в сравнительно узких диапазонах, эмпирически исследованных параметров.

1.4.1 Методы определения равновесных термобарических параметров фазовых состояний гидратов индивидуальных газов

Впервые диаграмма гетерогенного равновесия была построена Розебумом [22] для гидрата.

Эта диаграмма использовалась для описания зависимости равновесных условий образования гидратов газов в области умеренных давлений (рис. 1.4.1). На рис. 1.4.2 представлены фазовые диаграммы простых гидратов некоторых углеводородов.

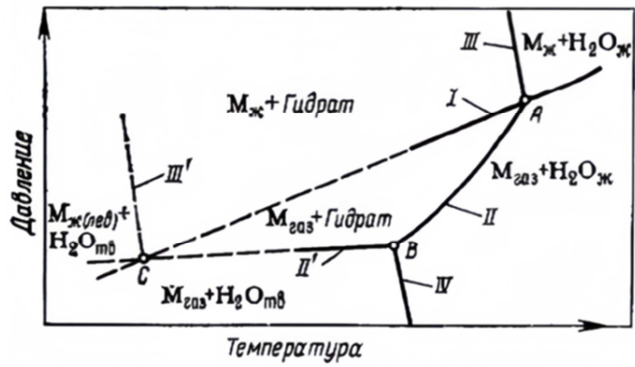


Рисунок 1.4.1 – Диаграмма Розебома для системы $M+nH_2O=[M \cdot nH_2O]_{\text{гидр}}$: температурная зависимость давления насыщенного пара гидратообразователя (M), насыщенного парами воды (кривая I); зависимость давления пара M над гидратом в присутствии жидкой воды (кривая II) и зависимость давления пара M над гидратом, но в присутствии льда (кривая II'); III – зависимость температуры плавления гидрата от давления в области существования жидкой воды; III' – зависимость температуры разложения гидрата от давления (в области существования льда); IV – изменение температуры замерзания воды при растворении в ней гидратообразователя M

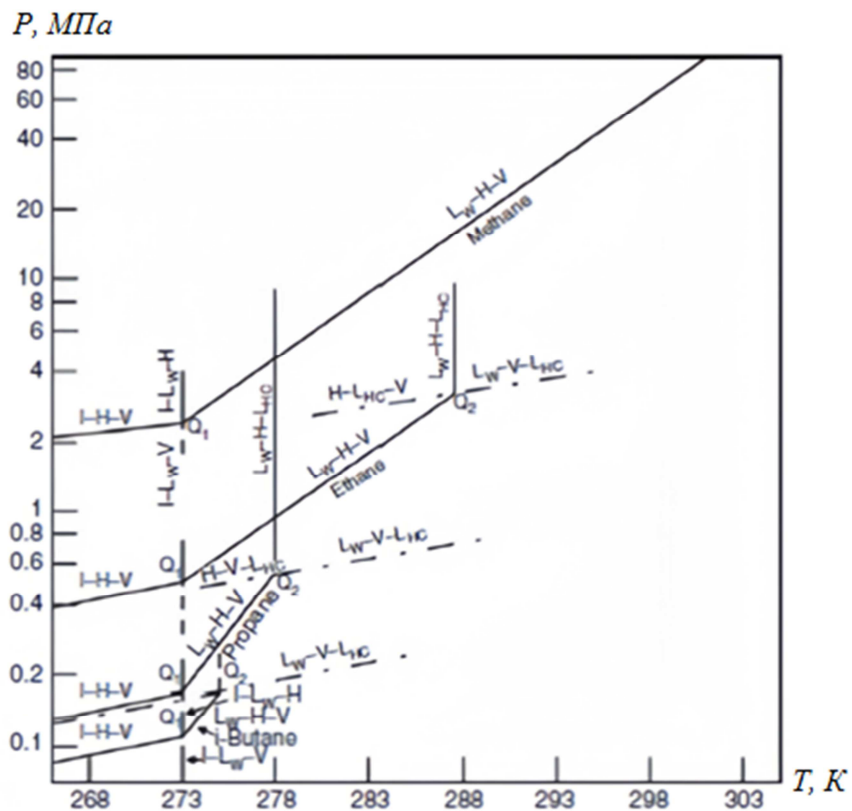


Рисунок 1.4.2 – Фазовые диаграммы простых гидратов некоторых углеводородных газов [1]:

Q_1, Q_2 – квадрупольные (четверные) точки фазового состояния газо-водяной системы; I – лед; H – гидрат; V – водяной пар; L_w – жидкая вода; L_{HC} – жидкая углеводородная фаза

В отличие от эмпирических корреляций, модель ван-дер-Ваальса – Платтеу выводит линию равновесия из статистико-термодинамического заполнения полостей. Большинство же полуэмпирических методов определения равновесных условий образования гидратов основано на одном из важнейших уравнений термодинамики – уравнении Клапейрона–Клаузиуса, в наиболее распространенном случае, используемом с чистыми компонентами для получения теплоты испарения по давлению пара этого компонента. В первом приближении равновесная линия диссоциации гидрата в узком интервале T, P следует из уравнения:

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{z \cdot R}, \quad (1.4.1)$$

Как отмечали Ван-дер-Ваальс и Платтеу [2], применение уравнения (1.4.1) термодинамически корректно в приближении слабой сжимаемости твердых/жидких фаз и доминирования газовой фазы в изменении объема, как для простых гидратов; при этом объем гидрата близок к объему воды/льда, а вклад твердых фаз в изменение объема невелик. Тогда:

$$\ln P = A - \frac{B}{T}, \quad (1.4.2)$$

$$B \approx \frac{\Delta H}{R}, \quad (1.4.3)$$

Параметр B физически интерпретируется как мольная теплота диссоциации гидрата, если используют натуральный логарифм фугитивности, при замене которого на логарифм давления точность этой интерпретации будет зависеть от неидеальности газа и выбранного уравнения состояния (например, Пенга-Робинсона [63], Соаве-Редлиха-Квонга [64]).

Значения коэффициентов A и B , полученные различными авторами для некоторых индивидуальных газов в отдельных «кусочных» температурных диапазонах представлены в табл. 1.4.1.

Таблица 1.4.1 – Значения эмпирических коэффициентов в уравнении (1.4.2)

Газ	<i>A</i>	<i>B</i>	Интервал температур, К	Источник
Метан	14,717	1886,79	248–273	[65]
	8,968	2196,62	260–273	[4]
	29,112	7694,30	273–285	[4]
	38,9803	8533,80	273–298	[65]
	36,32	9735,05	282–291	[4]
	38,569	10387,58	290–302	[4]
	6,8776	947,4	175–207	[66]
	5,6414	1154,61	262–273	[67]
Этан	17,511	3104,535	248–273	[65]
	12,592	3623,39	260–273	[4]
	44,2728	10424,248	273–287	[65]
	33,523	9340,86	273–284	[4]
	6,9206	1694,86	262–273	[67]
	7,7327	1381	161–243	[66]
Пропан	17,156	3269,6455	248–273	[65]
	11,265	3553,11	260–273	[4]
	5,4242	1417,92	261–273	[67]
	67,1301	16921,84	273–278	[65]
	55,146	15537,8	273–278	[4]
	7,4297	1417,93	273,1–285,1	[67]
Циклопропан	9,069	3229,95	261–273	[4]
	32,213	9518,21	275–283	[4]
Изобутан	12,648	4067,34	255–273	[4]
	54,99	15616,06	273–278	[4]
Этилен	7,4168	1278,3	163–240	[66]
Ацетилен	7,0024	1163,9	153–231	[66]
Диоксид углерода	7,1584	1121	175–232	[66]
	10,215	2728,37	180–232	[4]
	16,414	4424,82	263–273	[4]
	18,5939	3161,41	248–273	[65]
	13,4238	3369,1245	267–273	[67]
	35,663	9682,65	273–282	[4]
	44,5776	10245,01	273–284	[65]
Сероводород	16,5597	3270,409	248–273	[65]
	8,513	2966,71	253–273	[4]
	4,8592	1334,1919	267–273	[67]
	27,855	8242,33	273–293	[4]
	34,8278	8266,1023	273–298	[65]
	17,12385	6867,98	272,7–302,6	[68]
Ксенон	9,671	3154,3	267–273	[4]
	26,377	7717,54	273–285	[4]
Азот	15,1289	1674,276	248–273	[65]
	10,675	2134,5	263–272	[4]
	7,5653	927	268,7–271,9	[69]
	31,65	7882,89	272–283	[4]
	37,8079	7688,6255	273–298	[65]
	16,1348	3257	273,1–291,1	[69]
Кислород	9,442	1935	265–272	[4]
	7,1223	838	271,3–272,1	[69]
	35,514	9028	272–283	[4]
	16,3137	3340	272,1–291,1	[69]
Аргон	10,17	2172	263–273	[4]
	33,075	8426,73	273–288	[4]
Криптон	28,856	7800	273–283	[4]

Примечание. Рассчитанное давление – в кПа.

Для визуализации получаемых результатов по представленным зависимостям построены графики на рис. 1.4.3.

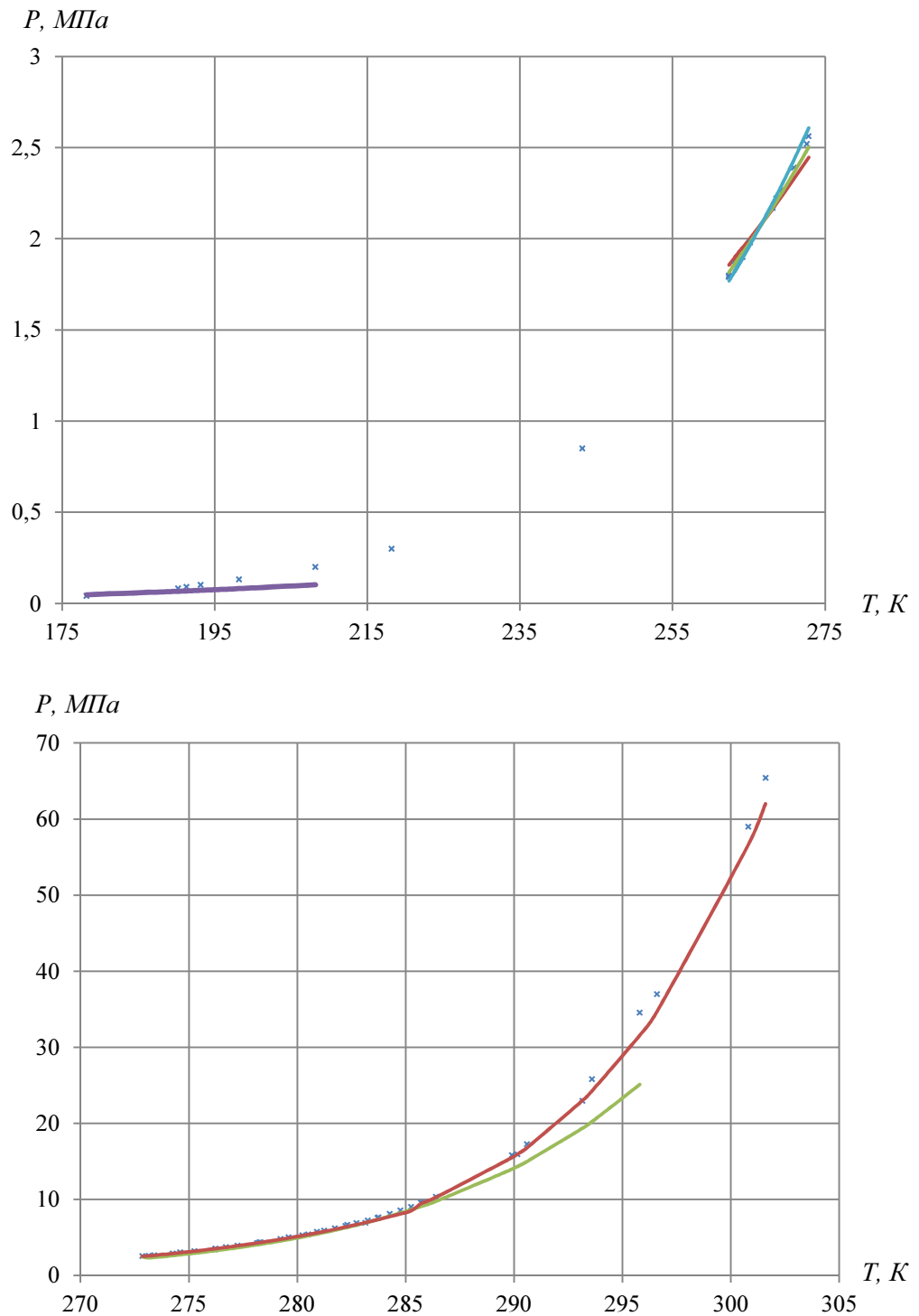


Рисунок 1.4.3 – Сравнение получаемых результатов равновесных условий для гидрата метана по методикам [65] (зеленая линия), [4] (красная линия), [66] (фиолетовая линия), [67] (голубая линия) с экспериментальными данными (синие крестики)

С целью более точных расчетов автором [70] получена уточненная зависимость с последующей их термодинамической обработкой с учетом фугитивности:

$$\ln f = A - \frac{B}{T}, \quad (1.4.4)$$

Для расчетов равновесных термобарических условий гидрата метана также имеется эмпирическое уравнение [71]:

$$T = A_0 + A_1 \cdot M_w + A_2 \cdot M_w^2 + A_4 \cdot (\ln P)^2 + A_5 \cdot \ln P, \quad (1.4.5)$$

где A_0, A_1, A_2, A_4, A_5 – эмпирические коэффициенты; M_w – относительная молярная масса воды.

С целью повышения точности расчетов авторы работы [30] на основе уравнения (1.4.5) получили функции, которые объединили в графо-аналитическую методику позволяющую определять фазовые равновесия гидрата метана в диапазоне температур от 259,1 до 320,1 К при соответствующих давлениях. Для определения равновесных условий гидратов других индивидуальных газов эти методики не пригодны.

Авторами [72] предлагается набор простых эмпирических корреляций для давления/температуры равновесия гидратов: чистых газов ($\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{S}$), ряда хладагентов (R22, R23, R134a, R116, R125a, R152a, R141b, R410a, R407c, R507c) и для систем с ингибиторами:

$$P = \exp\left(A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3}\right) = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T\right), \quad (1.4.6)$$

где коэффициенты A, B, C и D подбираются генетическим алгоритмом.

Авторы заявляют, что « $R^2 \dots$ больше единицы для всех систем» притом, что такого не бывает по определению коэффициента детерминации.

Для отдельных компонентов (особенно, для метана) имеется до 5 лишённых физического смысла узких диапазонов со своими коэффициентами, притом, что даже заявленные расхождения находятся в диапазоне 0,26-1,75, но доходят до 18,48%. Это указывает на переобучение модели и подтверждает ограниченность универсальности предложенных корреляций.

1.4.2 Методы определения равновесных термобарических параметров фазовых состояний гидратов многокомпонентных газов

Хронологически следующим для расчетов равновесных термобарических условий гидрата природного газа является классическое уравнение [73]:

$$T = 8,9 \cdot P^{0,285}. \quad (1.4.7)$$

Формула Гаммершмидта (1.4.7) исторически важна, но плохо переносится на смеси с тяжелыми углеводородами и на высокие давления.

Для расчета равновесных термобарических параметров гидратов многокомпонентных природных газов (сеноманских) специалистами ВНИИгаза [74, 75] разработаны уравнения, используя которые, выполнены расчеты, результаты которых представлены в табл. 1.4.2:

$$T = \frac{8360,2}{31,56 - \ln P}, \quad (1.4.8)$$

$$T = \frac{8360,4}{33,11 - \ln P / 0,103}, \quad (1.4.9)$$

$$T = 9,97 \cdot \ln P + 263,85; \quad (1.4.10)$$

$$T = 8,71 \cdot \ln P + 266,8; \quad (1.4.11)$$

$$T = 7,98 \cdot \ln P + 269,3, \quad (1.4.12)$$

Таблица 1.4.2 – Результаты расчетов условий гидратообразования

P, МПа / Уравнения	(1.4.8)	(1.4.9)	(1.4.10)	(1.4.11)	(1.4.12)
	°C	°C	°C	°C	°C
12,0	14,4	14,7	15,5	15,3	16,0
11,0	13,6	13,8	14,66	14,6	15,3
10,0	12,65	12,9	13,7	13,75	14,6
9,0	11,6	11,8	12,7	12,8	13,7
8,0	10,5	10,6	11,5	11,8	12,8
7,0	9,2	9,4	10,1	10,6	11,7
6,0	7,7	7,9	8,6	9,3	10,5

Как видно из результатов вычислений, с уменьшением давления от 12,0 до 6,0 МПа расхождения значений равновесной температуры увеличиваются до 31 %.

Для расчета равновесных термобарических параметров гидратов многокомпонентных природных газов (валанжинских) разработана [76] следующая эмпирическая зависимость:

$$t = 11,3 \cdot \lg P + 9,1, \quad (1.4.13)$$

где t – температура в °С; P давление в МПа.

Для многокомпонентных газов, содержащих тяжелые углеводороды, разработана методика [70] расчета фазового равновесия гидратов, которая включает два этапа.

На первом этапе рассчитывают давление образования гидратов заданного состава газа $P_{см}^0$ при температуре 273,16 К по следующим уравнениям:

– для гидратов структуры КС-I:

$$\left[1 + \left(4,8 \cdot Y_{CH_4} + 150 \cdot Y_{H_2S} + 1,5 \cdot Y_{N_2} \right) \cdot P_{см}^0 \right] = P_{см}^0 \left[\frac{Y_{CH_4}}{6,6} + \frac{Y_{H_2S}}{0,236} + \frac{Y_{N_2}}{55} + \frac{Y_{CO_2}}{1,25} + \frac{Y_{C_2H_6}}{0,526} \right] \quad (1.4.14)$$

– для гидратов структуры КС-II:

$$\left[1 + \left(2,4 \cdot Y_{CH_4} + 450 \cdot Y_{H_2S} + 0,96 \cdot Y_{N_2} + 1,4 \cdot Y_{CO_2} \right) \cdot P_{см}^0 \right]^2 = \frac{1}{P_{см}^0 \left[\frac{Y_{CH_4}}{200} + \frac{Y_{H_2S}}{10} + \frac{Y_{N_2}}{3217} + \frac{Y_{CO_2}}{2,5} + \frac{Y_{C_2H_6}}{0,176} + \frac{Y_{C_3H_8}}{0,113} + \frac{Y_{i-C_4H_{10}}}{1,6} + \frac{Y_{n-C_4H_{10}}}{1,25} \right]}. \quad (1.4.15)$$

Здесь Y_i – молярная доля компонента в газовой смеси.

На втором этапе для эталонной газовой смеси определяется зависимость $P_{эм} = f(T)$. При этом $P_{эм}^0$ соответствует давлению гидратообразования при 273,16 К.

В описанном методе используется уравнение:

$$\frac{P_{см} \cdot z_{см}}{P_{эм} \cdot z_{эм}} = \frac{P_{см}^0 \cdot z_{см}^0}{P_{эм}^0 \cdot z_{эм}^0}, \quad (1.4.16)$$

где $P_{см}$, $P_{эм}$ – давления исследуемого и эталонного многокомпонентного газа при температуре T ;

$z_{см}$, $z_{эм}$, $z_{см}^0$, $z_{эм}^0$ – факторы сжимаемости исследуемого и эталонного газов, соответственно (индекс 0 соответствует температуре 273,16 К).

Решение уравнения (1.4.16) дает расхождение величин рассчитываемых параметров порядка 10 %.

Общим недостатком метода является то, что он пригоден для расчетов равновесных термобарических параметров газовой смеси с ограниченным количеством компонентов определенного типа [см. (1.4.15) и (1.4.16)], а также необходимость обязательного экспериментального определения равновесных эталонных барических параметров фазовых состояний гидратов при температуре 273,16 К для каждого компонентного состава газа.

Существуют методы определения термобарических параметров фазовых состояний гидратов, которые основаны на применении констант равновесия [3, 35]:

$$K = \frac{Y}{X}, \quad (1.4.17)$$

где X , Y – молярные доли компонента, соответственно, в гидратной и газовой фазе.

Равновесные параметры гидратообразования по константам равновесия при данных температуре и давлении рассчитывают следующим образом. Сначала находят константы для каждого компонента, а затем молярные доли компонента делят на найденную константу его равновесия и полученные значения складывают. Если сумма равна единице, то в газо-водяной системе образование и диссоциация гидратов находятся в равновесии; если больше единицы – происходит образование гидратов; при сумме меньше единицы – гидраты не образуются.

Константы равновесия были впервые получены экспериментально Д. Катцем в области положительных температур (до 30 °С) и давлений до (5,0 МПа). В областях более высоких значений они экстраполированы различными авторами [77-80]. Однако, как отмечено в работе [81] этот метод дает расхождения до 20-30 % в указанных выше условиях, а в области отрицательных температур (по шкале Цельсия) ошибка составляет более 40 %.

В работе [82] представлена система уравнений:

$$\begin{aligned} \lg P &= \beta + 0,0497(t + k \cdot t^2) - 1, \\ \beta &= 2,681 - 3,811 \cdot \bar{p} + 1,679 \cdot \bar{p}^2, \\ k &= -0,006 + 0,011 \cdot \bar{p} + 0,011 \cdot \bar{p}^2, \end{aligned} \quad (1.4.18)$$

где P – равновесное давление гидратообразования, МПа, при температуре t , °С; $\bar{\rho}$ – относительная плотность газа по воздуху.

Применение относительной плотности газа по воздуху некорректно из-за разной природы газов, что приводит при расчетах к значительным неточностям.

В работе [83] опубликовано уравнение для расчета равновесной температуры T (°Ra) образования гидратов в зависимости от давления P (psia) и относительной плотности газа $\bar{\rho}$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} = & 2,7707715 \cdot 10^{-3} - 2,782238 \cdot 10^{-3} \cdot \lg P - 5,649288 \cdot 10^{-4} \cdot \lg \bar{\rho} - \\ & - 1,298593 \cdot 10^{-3} \cdot \lg P^2 + 1,407119 \cdot 10^{-3} \cdot \lg P \cdot \lg \bar{\rho} + \\ & + 1,785744 \cdot 10^{-4} \cdot \lg \bar{\rho}^2 + 1,130284 \cdot 10^{-3} \cdot \lg P^3 + \\ & + 5,9728235 \cdot 10^{-4} \cdot \lg P^2 \cdot \lg \bar{\rho} - 2,32791819 \cdot 10^{-3} \cdot \lg P \cdot \lg \bar{\rho}^2 - \quad , (1.4.19) \\ & - 2,6840758 \cdot 10^{-5} \cdot \lg \bar{\rho}^3 + 4,6610555 \cdot 10^{-3} \cdot \lg P^4 + \\ & + 5,5542412 \cdot 10^{-4} \cdot \lg P^3 \cdot \lg \bar{\rho} - 1,4727765 \cdot 10^{-5} \cdot \lg P^2 \cdot \lg \bar{\rho}^2 + \\ & + 1,3938085 \cdot 10^{-5} \cdot \lg P \cdot \lg \bar{\rho}^3 + 1,4885010 \cdot \lg \bar{\rho}^4 \end{aligned}$$

В качестве комментария к этой формуле можно указать на то, что при любых задаваемых давлениях получается температура около -210 °Ra (-156,48 °С). Этот факт также отмечен автором [84].

Для газов, не содержащих кислых компонентов, предложена [85] зависимость равновесного давления P (кПа) образования гидратов от температуры T (К), относительной плотности газа $\bar{\rho}$ и мольного соотношения между негидратообразующими и гидратообразующими компонентами F_m :

$$\lg P = \left[c_1 + (\bar{\rho} + c_2)^{-3} + c_3 \cdot F_m + c_4 \cdot F_m^2 + c_5 \right] \cdot T + c_6 \cdot (\bar{\rho} + c_7)^{-3} + c_8 \cdot F_m + c_9 \cdot F_m^2 + c_{10} \quad , \quad (1.4.20)$$

где $c_1 - c_{10}$ – коэффициенты, соответственно, для углеводородов парафинового ряда C_{1+6} (табл. 1.4.3).

Таблица 1.4.3 – Коэффициенты для уравнения (1.4.20)

c_1	$4,5134 \cdot 10^{-3}$	c_6	$3,6625 \cdot 10^{-4}$
c_2	0,46852	c_7	-0,485054
c_3	$2,18636 \cdot 10^{-2}$	c_8	-5,44376
c_4	$-8,417 \cdot 10^{-4}$	c_9	$3,89 \cdot 10^{-3}$
c_5	0,129622	c_{10}	-29,9351

В работе [77] обработаны графики [35], полученные из гравиметрических данных интерполированных по чистым газам и их смесям молекулярной массой от 16 до 29 в диапазонах температур 265–298 К и давлений 1,2–40 МПа с заявленным средним абсолютное отклонением $< 0,2 \%$.

По существу, авторы аппроксимировали кривые кубическими полиномами:

$$\ln T = a + b\left(\frac{1}{P}\right) + c\left(\frac{1}{P}\right)^2 + d\left(\frac{1}{P}\right)^3, \quad (1.4.21)$$

$$\ln P = a + b\left(\frac{1}{T}\right) + c\left(\frac{1}{T}\right)^2 + d\left(\frac{1}{T}\right)^3, \quad (1.4.22)$$

а затем увязали коэффициенты с молекулярным весом. Проверка точности заключалась в сравнении корреляции с тем же графиком, по которому она строилась.

Автором [86] по аналогии и на основе работ [87, 88] была предпринята попытка унификации методов определения термобарических параметров с учетом относительной плотности газа:

$$T = 242 \cdot \bar{\rho}^{0,02} \cdot P^{0,021}, \quad (1.4.23)$$

Единая зависимость для чистых компонентов (метан, этан, пропан, изобутан, углекислый газ, азот и сероводород), бинарных смесей и составов, близких к природному газу, позиционируется авторами как корреляция, полученная на основе использования массива экспериментальных данных (>2000 точек, $R^2 = 0,9988$), но сам подбор выполнен на 100 точках, притом не указано: какие именно вещества и диапазоны включены. Использование полиномиальной подгонки без весов, в логарифмических координатах и без стратификации по типам гидрата приводит к статистической иллюзии высокой точности, притом, что даже на приведенных авторами графиках видны существенные расхождения с экспериментальными данными.

Выводы по п. 1.4

Описанные методы расчетов равновесных термобарических параметров гидратов индивидуальных газов базируются на эмпирических уравнениях, которые пригодны для отдельных ограниченных диапазонов условий, и их решения при одинаковых исходных данных дают различные значительно отличающиеся друг от

друга расчетные значения. В связи с этим, их можно использовать только для ориентировочной оценки равновесных термобарических параметров.

Существующие методики расчета фазовых равновесий гидратов многокомпонентных газов в основном создавались для конкретных составов (например, сеноманских и валанжинских) и термобарических условий исходя из практических потребностей в нефтяной и газовой промышленности. Поэтому их прямое применение для других газов и условий приводит к существенным неточностям.

В связи с чем, для определения равновесных термобарических условий гидратов необходим более точный метод.

1.5 Методы определения молекулярных и энергетических параметров гидратов

Основными молекулярными и энергетическими параметрами гидратов являются гидратные числа, плотности, энергии образования (диссоциации).

1.5.1 Расчет гидратных чисел

Основным параметром, характеризующим соотношение количеств содержащихся в гидрате воды и газа, являются гидратные числа. Для одно- и многокомпонентных газов в квадрупольной точке равновесного существования фаз с температурой 273,16 К на основании закона Гесса предложена [89] зависимость определения гидратных чисел:

$$n = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{\Delta H_3}. \quad (1.5.1)$$

где ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 – теплоты образования (диссоциации) гидратов из газа и жидкой воды, из газа и льда, теплота плавления льда ($\Delta H_3 = 6008$ Дж/моль).

К недостаткам этого метода необходимо отнести обязательное экспериментальное определение величин ΔH_1 и ΔH_2 и расчет только для одной квадрупольной равновесной термобарической точки. Для остальных термобарических

условий расхождения расчетных величин достигают более 23 %. В связи с этим, расчет гидратного числа по (1.5.1) приемлем как оценочный.

Более точный расчет гидратных чисел выполняется по методу [41]:

- для индивидуальных газов

структуры КС-I:

$$n = \frac{46}{2\theta_{i_m} + 6\theta_{i_b}}, \quad (1.5.2)$$

структуры КС-II:

$$n = \frac{136}{16\theta_{i_m} + 8\theta_{i_b}}, \quad (1.5.3)$$

- для многокомпонентных газов

структуры КС-I:

$$n = \frac{46}{2\sum \theta_{i_m} + 6\sum \theta_{i_b}}, \quad (1.5.4)$$

структуры КС-II:

$$n = \frac{136}{16\sum \theta_{i_m} + 8\sum \theta_{i_b}}, \quad (1.5.5)$$

где 46, 136 – количество молекул воды в элементарных ячейках гидратных структур КС-I и КС-II; 2 и 6, 16 и 8 – количество малых и больших полостей, соответственно, в элементарных ячейках гидратных структур КС-I и КС-II; θ_{i_m} , θ_{i_b} – степени заполнения малых и больших полостей, показывающие отношение числа заполненных полостей к общему числу полостей.

Величины расчетных по уравнениям (1.5.2), (1.5.3) и экспериментально определенных гидратных чисел для индивидуальных гидратообразователей значительно отличаются друг от друга, например, n для: метана – $5,77 \div 7,18$; этана – $5,8 \div 8,46$; диоксида углерода – $6 \div 7,67$; сероводорода – $5,7 \div 6$; ксенона – $6,05 \div 8,49$.

1.5.2 Расчет плотности гидратов

Плотность гидратов, соответственно, для структур КС-I и КС-II рассчитывают по формулам [90]:

$$\rho_I = \frac{46 \cdot M_g + 6 \cdot M \cdot \theta_1}{N \cdot a^3} \quad (1.5.6)$$

$$\rho_{II} = \frac{136 \cdot M_g + 8 \cdot M \cdot \theta_2}{N \cdot a^3}, \quad (1.5.7)$$

где M_g и M – молекулярные массы воды и газа; θ_1, θ_2 – степени заполнения полостей в кристаллической решетке гидрата структуры КС-I и КС-II соответственно; N – число Авогадро; a – характерный геометрический параметр элементарной ячейки кристаллической решетки гидрата.

Расчеты по формулам (1.5.6) и (1.5.7) дают расхождения $\pm 8-10\%$ для равновесного давления при температуре 273,16 К. Для более высоких давлений и температур величины расхождений увеличиваются.

Для температуры более 273,16 К и соответствующих равновесных давлений плотность гидрата определяют из выражения [41]:

$$\rho = \frac{\sum M_{hi}}{\sum V_i \cdot 18n_i} = \frac{\sum K_i (M_{gi} + 18n_i)}{\sum V_i \cdot K_i \cdot 18}, \quad (1.5.8)$$

где M_{hi} – молекулярная масса гидрата i -го компонента; n_i – отношение числа воды молекул воды к числу молекул газа i -го компонента; K_i – молярная доля газа i -го компонента с молекулярной массой M_{gi} в гидрате; V_i – удельный объем воды в гидратном состоянии:

$$V_i = V_0 (1 + 1,125 \cdot 10^{-4} \Delta T), \quad (1.5.9)$$

где V_0 – удельный объем воды в гидратном состоянии для различных газов при $T = 273,15$ К и заданном давлении; ΔT – перепад температур между равновесной и T .

Перечисленные параметры, входящие в формулы (1.5.8) и (1.5.9) необходимо определять экспериментально для каждого конкретного состава при соответствующих термобарических условиях.

Представлены [3] также полуэмпирические формулы:

$$\rho_I = 0,797 \left(1 + \frac{M}{18n_I} \right) \left(\frac{12,0}{a_I} \right)^3 \quad (1.5.10)$$

$$\rho_{II} = 0,787 \left(1 + \frac{M}{18n_{II}} \right) \left(\frac{17,3}{a_{II}} \right)^3, \quad (1.5.11)$$

где 0,797 и 0,787 г/см³ – плотности гипотетических «пустых» кристаллических решеток структур КС-I и КС-II; a_I и a_{II} – реальные постоянные кристаллических решеток; M – молекулярная масса гидратообразователя; n_I и n_{II} – число молей воды, приходящиеся на одну молекулу гидратообразователя.

Имеются [81] эмпирические зависимости расчетов плотностей для гидратов природных газов некоторых северных месторождений:

$$\rho = 0,873 + 0,063 \cdot \bar{\rho}. \quad (1.5.12)$$

- структур КС-I и КС-II:

$$\rho_I = 0,8 + 0,007M_{gi}, \quad (1.5.13)$$

$$\rho_{II} = 0,785 + 0,0023M_{gi}. \quad (1.5.14)$$

Описанными методами не учитывается количество водяных паров в структуре гидратов, что также приводит к неточности расчета.

1.5.3 Расчет параметра решетки гидратов

Постоянные кристаллической решетки, указанные в литературе, могут зависеть от неопределенностей измеренных постоянных решетки, но также и от погрешности измерения температуры. Что касается достижимой точности, измерения температуры в криостатах определены более надежно, чем сбор данных с помощью открытых систем с охлаждением потоком азота. С другой стороны, криостаты с потоком жидкого гелия (например, используемые в экспериментах по нейтронной дифракции) могут регулярно достигать точности в доли градуса.

Большой размер поглощенной молекулы уменьшает негармоничность колебаний, снижая коэффициент теплового расширения [91]. Однако авторы [92] предполагают, что вращательные движения в асимметричных гостях будут действовать противоположным образом, увеличивая вибрационную негармоничность.

Поэтому даже при увеличении размера, такие гости как оксиран, должны увеличивать тепловое расширение гидрата по сравнению с ксеноном из-за их

вращательных движений. Наряду с изменениями объема из-за температуры, были показаны другие искажения решетки гидрата для систем под давлением и с различными смесями гостей в пределах одной и той же структуры.

Авторы [93] экспериментально установили зависимость параметра элементарной ячейки гидрата окиси этилена от температуры для нескольких составов и указали на его зависимость от степени заполнения полостей.

Авторы [94] сообщили о зависимости постоянной решетки от молекулярного объема (гидратообразователи – изопентан, неогексан, пинаколон, пинаколиловый спирт, адамантан, метилциклогексан, 2-метилтетрагидрофуран, 2-метилциклогексанон, 3-метилтетрагидропиран и 4-метилциклогексанон).

Авторы [95] показали, что постоянные решетки увеличиваются с уменьшением молекулярных радиусов и молекулярного объема.

Таким образом, можно подытожить, что единого мнения и четкого понимания по этому вопросу нет. Для улучшения термодинамического описания фазовых равновесий гидратов в широком диапазоне температур и давлений, необходимы систематические измерения параметров решетки газовых гидратов. Поскольку гидраты могут быть смесью многих компонентов при любом составе, измерить параметр решетки для каждой системы гидратов при каждом составе представляется излишним.

Вообще, коэффициент теплового расширения α связан с параметром кристаллической решетки h соотношением:

$$\alpha = \frac{1}{h} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P, \quad (1.5.15)$$

где P и T – давление и температура гидратообразования.

Значение коэффициента α при разных температурах определено авторами [91] для гидратов кубических структур КС-I, КС-II и льда. Было показано, что значения коэффициента α гидрата значительно больше, чем у льда при соответствующих температурах между 100 К и 200 К, помимо того, что они отличаются и для самого гидрата у разных исследователей.

Это подтверждает, что тепловое расширение гидратов определяется межмолекулярными взаимодействиями между поглощенными молекулами и структу-

рой решетки. Кроме того, различия между коэффициентами α у льда и гидрата уменьшаются с повышением температуры, что согласуется с менее ограниченным движением гостевых молекул при температуре, близкой к температуре диссоциации, и уменьшением межмолекулярных взаимодействий в структуре.

Более существенные различия, наблюдаемые при более низких температурах, могут быть результатом несовершенств структуры льда, образующихся в процессе диссоциации гидрата. Несмотря на структурные различия между различными типами клатратных гидратов, все гидраты показывают большую расширяемость, чем лед Ih. Это свойство может быть общей чертой, присущей всем клатратным гидратам.

Другой особенностью является одновременное образование льда Ih и Ic при диссоциации гидрата. При температурах ниже 230–240 К лед Ic является основным продуктом диссоциации гидрата, который при более высокой температуре переходит в лед Ih. Этот вывод объясняет значительные отклонения параметров элементарной ячейки льда Ih от ожидаемых значений в диапазоне температур 200–240 К, вызванные резким ростом погрешности. Ошибка может возникнуть из-за одновременного присутствия в образце как ледяных фаз Ih, так и ледяных фаз Ic.

В области проявления эффекта самосохранения элементарные ячейки гидратов расширяются несколько меньше, чем можно было бы ожидать из экстраполяции другой части кривой [96].

Таким образом, тепловое расширение гидрата в значительной степени определяется колебаниями молекул воды при высокой температуре и не сильно отличается от льда [2]. Поскольку движущей силой скорости диссоциации является медленная диффузия поглощенной молекулы через льдоподобные ассоциаты, разложение гидратов будет происходить при разных температурах в неравновесных условиях.

Имеется сравнительно небольшое количество моделей и уравнений для описания изменения параметра кристаллической решетки индивидуальных гидратов и конкретных составов гидратов в ограниченных температурных диапазонах.

Так, авторами [97] получена зависимость параметра элементарной ячейки для гидрата хлора от температуры в виде:

$$h = h_0(1 + \alpha \cdot T). \quad (1.5.16)$$

Коэффициент линейного расширения в этом случае составляет: $\alpha = 8,25 \cdot 10^{-4}$ 1/К, при том, что для льда $\alpha = 9,2 \cdot 10^{-5}$ 1/К, т. е. у гидратов на порядок больше, чем у льда.

Для гидрата метана авторы [98] получили зависимость вида:

$$h = 11.80 + 5.39 \times 10^{-5} T + 1.78 \times 10^{-6} T^2. \quad (1.5.17)$$

Соотношения (1.5.6) и (1.5.7) относятся к простым гидратам и представляют частный случай, в котором заполнение полостей задается одной эффективной степенью заполнения. Для многокомпонентных систем и для отдельного учета заполнения малых и больших полостей требуется более общий вид уравнений.

Авторы работы [99] для природного гидрата месторождения ZaiAngo получили в диапазоне температур от 80 до 200 К зависимость вида:

$$h = 11,83625 + 3,055 \cdot 10^{-4} \cdot T + 7,085 \cdot 10^{-7} \cdot T^2. \quad (1.5.18)$$

В работе [91] для кубических структур КС-I и КС-II предложена система уравнений:

$$\frac{h_I - h_{I,0}}{h_{I,0}} = \exp\left(\frac{1,128 \times 10^{-4} [T - T_0] + 1,8003 \times 10^{-7} [T - T_0]^2}{-1,5898 \times 10^{-11} [T - T_0]^3} - 1\right) \quad (1.5.19)$$

$$\frac{h_{II} - h_{II,0}}{h_{II,0}} = \exp\left(\frac{6,7659 \times 10^{-5} [T - T_0] + 6,1706 \times 10^{-8} [T - T_0]^2}{-6,2649 \times 10^{-11} [T - T_0]^3} - 1\right) \quad (1.5.20)$$

1.5.4 Расчет теплоты образования (диссоциации) гидратов

Образование гидратов является экзотермическим, а диссоциация – эндотермическим процессом [3]. Теплоты образования и диссоциации гидрата равны по модулю и противоположны по знаку. Далее все тепловые эффекты рассматриваются в едином выбранном базисе. По их определению накоплен значительный объем экспериментальной и теоретической информации, анализ которой приведен в работах коллективов Гройсмана [100-105], Гриценко [106-108], Малышева [109, 110], Хэнда [111-116].

Для расчета теплоты образования (диссоциации) гидрата в системе газ – жидкая вода используют уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\Delta H = T \cdot \frac{dP}{dT} \Delta V = T \cdot \frac{dP}{dT} \cdot \frac{z \cdot R \cdot T}{P} = z \cdot R \frac{d(\ln P)}{d(1/T)}, \quad (1.5.21)$$

где P – давление; T – температура, К; dP/dT – производная на линии фазового равновесия гидрат – газ; ΔV – изменение объема системы при гидратообразовании; z – фактор сжимаемости; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

В уравнении (1.5.21) природа газа учитывается только его фактором сжимаемости. Однако у многих различных газов и их смесей численные значения совпадают, а равновесные условия отличаются, что приводит к неточностям. Использование в уравнении обязательно экспериментально определяемого параметра ΔV затрудняет применение этого метода.

В работе [117] для теплоты гидратообразования на линии термобарического равновесия гидрата газ – вода (в жидком или твердом состояниях), предложено упрощенное решение уравнения (1.5.21) в виде:

$$\Delta H_1 = -0,189 \cdot B \quad (1.5.22)$$

$$B = \frac{\lg P_1 - \lg P_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (1.5.23)$$

где (P_1, T_1) и (P_2, T_2) – координаты ближайших точек на линии равновесия.

В работе [70] для 10 индивидуальных газов предложено следующее соотношение:

$$\Delta H = z \cdot \frac{R}{M_i} \cdot B. \quad (1.5.24)$$

Результаты расчетов по соотношению (1.5.24) при больших равновесных давлениях имеет погрешность порядка 10 %. Следует также отметить, что оно не пригодно для расчетов теплоты гидратообразования многокомпонентных газов.

Для определения теплоты образования гидратов 5 индивидуальных газов (метана, этана, пропана, этилена и углекислого газа), имеется зависимость [110]:

$$\Delta H = \exp(A + B \cdot T), \quad (1.5.25)$$

где T – температура, К; A, B – эмпирические коэффициенты.

В книге [41] для приближенных расчетов теплоты образования гидратов многокомпонентных (природных) газов при температуре более 273,16 К представлена формула:

$$\Delta H_1 = 33,44 \cdot n \cdot \left[(1 + 2475 \cdot \bar{\rho}) \cdot t + 282,5 - 42,12 \cdot \bar{\rho} \right], \quad (1.5.26)$$

где $\bar{\rho}$ – относительная плотность газа по воздуху, t – температура гидратообразования, °С; n – гидратное число.

Для аналитической оценки ΔH_2 теплоты гидратообразования из газа и льда была предложена [118] формула:

$$\Delta H_2 = A \cdot T, \quad (1.5.27)$$

где A – константа, равная 125 Дж/(моль·К) для всех гидратообразователей с точностью до 15 %; T – температура, при которой давление диссоциации (образования) равно 0,1 МПа, К.

Выводы по п. 1.5

Существующие аналитические зависимости для расчетов гидратных чисел, плотностей и теплоты образования (диссоциации) гидратов имеют ограниченные области применения и результаты расчетов с их использованием имеют расхождения с экспериментальными данными порядка 10 %.

Выводы по Главе I

Из выполненного краткого аналитического обзора физико-математических моделей и их методов расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Клатратные гидраты представляют собой особую форму конденсированного состояния, в котором макроскопические термодинамические параметры определяются микроскопическими характеристиками взаимодействия между молекулами воды и гидратообразователя. Отсутствие строгого соотношения между этими уровнями описания затрудняет построение обобщенных физических моделей, что предопределяет направление дальнейших исследований.

2. Имеющиеся физико-математические модели образования и роста гидратов носят частный характер, справедливы в установившихся условиях и ограни-

ченных термобарических диапазонах. Существующие подходы основаны на различных, зачастую противоречивых, физических допущениях о лимитирующих стадиях процесса, что приводит к значительным расхождениям расчетных результатов при одинаковых исходных данных.

3. Диссоциация гидратов от воздействия на них изменения термобарических условий может протекать с постоянной или переменной скоростью, с возможностью проявления метастабильных состояний.

4. Расчетные методы, основанные на эмпирических уравнениях и упрощенных аналитических зависимостях, имеют узкие диапазоны применения и не учитывают полного комплекса молекулярных взаимодействий, что и приводит к систематическим расхождениям с экспериментом.

5. Существующие аналитические зависимости для расчетов гидратных чисел, плотностей и теплоты образования (диссоциации) гидратов имеют ограниченные области применения, а результаты расчетов по ним имеют расхождения с экспериментальными данными порядка 10 %.

6. Установлено отсутствие универсального физико-математического комплекса, связывающего макроскопические термодинамические параметры с микроскопическими процессами включения молекул в решетку гидратов.

Отсутствие общепринятого понимания механизма гидратообразования, включающего взаимосвязанные стадии нуклеации, роста и диссоциации, затрудняет математическое описание и прогнозирование поведения системы за пределами экспериментальных условий. Существующие подходы не обеспечивают связности между молекулярными механизмами и макроскопическими параметрами, что делает невозможным комплексное описание фазового перехода. В связи с этим в данной работе поставлена задача разработки физико-математического аппарата, объединяющего термодинамическое, кинетическое и молекулярное описание процессов образования и диссоциации гидратов, обеспечивающего возможность расчета параметров для широкого диапазона температур, давлений и компонентных составов.

ГЛАВА II. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ

2.1 Концептуальное описание модели образования гидратов

Процесс образования клатратных гидратов рассматривается как иерархическое самоорганизующееся явление, протекающее в условиях сильной неравновесности и охватывающее несколько масштабных уровней – от молекулярного до макроскопического.

Как было описано автором в работах [119-128], при термобарических условиях, соответствующих области устойчивости гидратной фазы или приближающихся к ее границе, вокруг отдельных молекул гидратообразователя формируются льдоподобные ассоциаты молекул воды, обладающие локальным водородно-связанным порядком. Под «льдоподобными ассоциатами» понимаются краткоживущие водно-связанные кластеры с локальным тетраэдрическим порядком, не являющиеся отдельной термодинамической фазой. В первом приближении такие ассоциаты рассматриваются как тождественные эффективные поглощающие центры и принимаются статистически независимыми. Это допущение используется для построения аналитического аппарата и не исключает существования кооперативных корреляций на более поздних стадиях формирования гидратной решетки.

Используя предположение о том, что льдоподобные ассоциаты молекул воды могут локально связывать молекулы гидратообразователя, процесс формирования гидратных полостей можно рассматривать как локализованное включение поглощенной молекулы в дискретное состояние водородно-связанной матрицы. Однако в отличие от классического понимания процесса адсорбции множества молекул гидратообразователя (пара) на твердой плоской поверхности по [129] в модели принято, что формирующаяся в процессе гидратообразования полость из льдоподобных ассоциатов окружает включенную (поглощенную) молекулу (см., например, рис. 2.1.1).

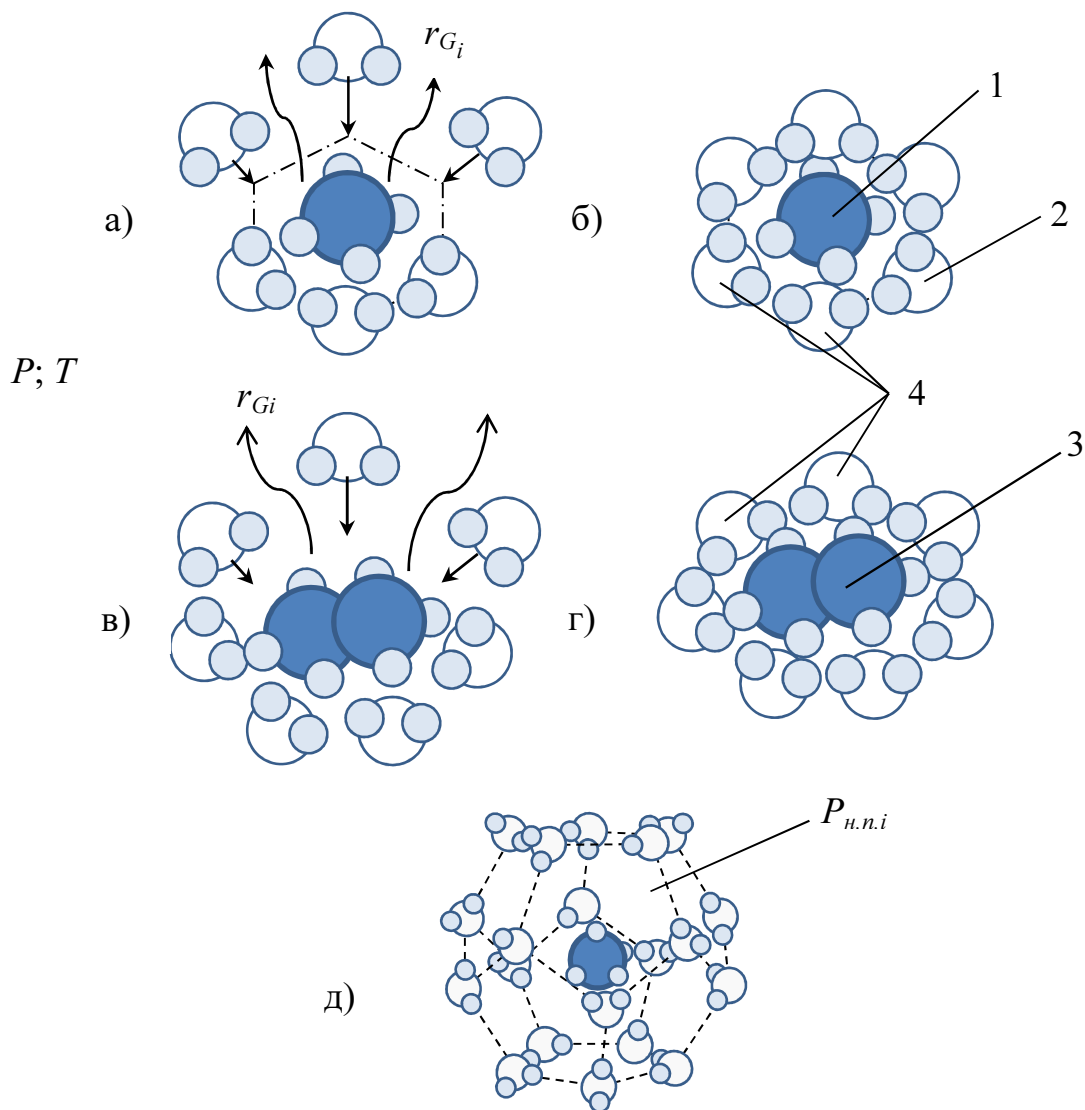


Рисунок 2.1.1 – Формирование гидратных полостей из молекул метана (а, б)

и этана (в, г); д – гидратная полость с молекулой метана:

1 – молекула метана; 2 – молекула воды; 3 – молекула этана; 4 – льдоподобные ассоциаты молекул воды; P, T – давление и температура системы; $P_{n.n.}$ – давление насыщенного пара поглощаемого компонента; r_{Gi} – энергия, выделяемая в процессе поглощения i -го компонента гидратообразователя единичной полостью, кДж/моль

Аналогия с адсорбцией в настоящей работе носит ограниченный модельный характер и используется только для описания локализованного включения молекулы-гостя в формирующуюся водородносвязанную матрицу.

Процесс образования клатратных гидратов принципиально отличается от адсорбции по своей физической природе:

- гидратообразование является объемным фазовым переходом, сопровождающимся формированием новой кристаллической фазы;
- «адсорбционные центры» (полости) не существуют до процесса, а формируются кооперативно в ходе перестроения водородной сетки воды;
- поглощенные молекулы оказываются трехмерно локализованными в замкнутых полостях, а не в двумерном подвижном слое;
- каждая полость может содержать не более одной молекулы по геометрическим и энергетическим причинам.

Поглощение полостью нескольких молекул гидратообразователя возможно при очень больших (ГПа) давлениях и в настоящей работе не рассматривается.

Из множества таких полостей образуются кристаллические решетки гидратов. Формирование гидратных полостей, образование кристаллических решеток и их конгломератов протекают одновременно.

Образование гидратов не является мгновенным фазовым переходом и в первом приближении может быть представлено как последовательность стадий:

- локальной ориентационной корреляции молекул воды;
- перестроения водородносвязанной сети;
- замыкания полостей вокруг молекулы гидратообразователя;
- кооперативной перестройки ассоциатов в кристаллическую решетку.

При формировании кристаллической решетки в полостях возникает локальное высокоплотное состояние поглощенного 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. Соответствующий энтальпийный эффект учитывается в модели как вклад в энергию включения молекулы в полость.

В рамках предлагаемой модели принимается гипотеза о том, что гидратообразователь в каркасе гидрата находится в «псевдосжиженном» состоянии, то есть обладает плотностью и характером межмолекулярного взаимодействия, близкими к конденсированному состоянию, однако не образует непрерывной фазы и не имеет прямого контакта с другими молекулами того же компонента. Это допущение используется как эффективное описание локального энергетического состояния молекулы-гостя в полости и как способ учета ее вклада в энергию включения.

Если термобарические условия гидратообразования соответствуют сверхкритическим температурам и давлениям поглощаемого компонента, при его включении в полость возникает тепловой эффект, связанный с изменением энтальпии. Процесс включения (поглощения) молекул находится в энергетическом (динамическом) равновесии с обратным процессом (десорбции). Образование кристаллических решеток гидратных структур сопровождается выделением энергии.

При образовании гидрата в системе гидратообразователь – жидкая вода происходит процесс структурного упорядочения водной фазы с формированием решетки с выделением энергии. При образовании гидрата в системе гидратообразователь – лед формирование гидратных структур происходит путем трансформации кристаллической решетки льда в гидратную. Причем в рамках разработанной модели трансформация льда в гидратную кристаллическую решетку структуры КС-I является процессом экзотермическим, а в структуру КС-II – эндотермическим.

Кроме того, водный компонент в системе может присутствовать в виде паров и при необходимости либо путем последовательной конденсации и кристаллизации, либо путем десублимации участвовать в построении решетки.

В рамках предлагаемой модели допускается возможность частичного заполнения свободных от гидратообразователя полостей молекулами воды. Это положение вводится как специальная рабочая гипотеза, используемая для уточнения молекулярных и энергетических параметров гидратной фазы, справедливость которой подтверждается наблюдениями Я.С. Липковского [130] о возможности нетипичного заполнения.

2.2 Математическое описание определения параметров процесса образования гидратов индивидуальных гидратообразователей

2.2.1 Определение молекулярных параметров

Одной из основных структурно-молекулярных характеристик гидратов является гидратное число, отражающее соотношение между количеством молекул воды и гидратообразователя в кристаллической решетке:

$$n_{I,II} = \frac{m_{L_{I,II}} + m_{V_{I,II}}}{l_{м.п.I,II} \cdot \theta_{м.п.I,II} + l_{б.п.I,II} \cdot \theta_{б.п.I,II}}, \quad (2.2.1)$$

где $m_{L_{I,II}}$ – число молекул воды, из которых состоят элементарные ячейки гидратных структур КС-I и КС-II; $l_{м.п.I,II}$, $l_{б.п.I,II}$ – число малых и больших полостей структур КС-I и КС-II – описаны в п. 1.1.

В отличие от известных выражений (1.5.2), (1.5.3), в формуле (2.2.1) дополнительно учитывается возможность заполнения части полостей молекулами водяного пара.

Принятие в модели того, что процесс формирования гидратных полостей с поглощением молекул газов и паров воды подобен процессу адсорбции, позволяет использовать уравнение Ленгмюра [2, 3] для расчета степеней заполнения поглощаемыми компонентами малых и больших полостей гидратов структур КС-I или КС-II:

$$\theta_{м.п.I,II} = \frac{C_{м.п.I,II} \cdot f}{1 + C_{м.п.I,II} \cdot f} \quad (2.2.2)$$

$$\theta_{б.п.I,II} = \frac{C_{б.п.I,II} \cdot f}{1 + C_{б.п.I,II} \cdot f}, \quad (2.2.3)$$

где f – фугитивность гидратообразователя при образовании гидрата, Па; C_{ij} – константы Ленгмюра, Па⁻¹.

Использование уравнения Ленгмюра для описания степеней заполнения гидратных полостей основано на статистико-механическом рассмотрении [128] системы независимых локализованных центров включения.

Количество молекул газа и водяного пара, поглощенных малыми и большими полостями ячейки кристаллической решетки гидрата рассчитывается из следующих зависимостей:

$$m_{G_{I,II}} = l_{m.п.I,II} \cdot \theta_{m.п.I,II} + l_{б.п.I,II} \cdot \theta_{б.п.I,II} \quad (2.2.4)$$

$$m_{V_{I,II}} = l_{m.п.I,II} \cdot \frac{C_{m.п.в.I,II} \cdot f_g}{1 + C_{m.п.I,II} \cdot f + C_{m.п.в.I,II} \cdot f_g} +$$

$$+ l_{б.п.I,II} \cdot \frac{C_{б.п.в.I,II} \cdot f_g}{1 + C_{б.п.I,II} \cdot f + C_{б.п.в.I,II} \cdot f_g}, \quad (2.2.5)$$

где f_g – фугитивность поглощаемого водяного пара, Па; $C_{m.п.в.I,II}$, $C_{б.п.в.I,II}$ – константы Ленгмюра водяного пара структур КС-I и КС-II, Па⁻¹.

Молярная масса [кг/моль] гидратов структур КС-I или КС-II:

$$M_{I,II} = \frac{(m_{L_{I,II}} \cdot M_L + m_{G_{I,II}} \cdot M_G + m_{V_{I,II}} \cdot M_L) \cdot 10^3}{m_{L_{I,II}} + l_{m.п.I,II} + l_{б.п.I,II}} \quad (2.2.6)$$

Плотность [кг/м³] гидратов структур КС-I или КС-II может быть определена [131] по уравнению вида:

$$\rho_{I,II} = \frac{(m_{L_{I,II}} \cdot M_L + m_{G_{I,II}} \cdot M_G + m_{V_{I,II}} \cdot M_L) \cdot 10^3}{N_A \cdot h_{I,II}^3}, \quad (2.2.7)$$

где N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); $h_{I,II}$ – характерный размер ячеек кристаллических решеток гидратов структур КС-I или КС-II (см. рис. 1.1.2).

В результате обработки экспериментальных данных [98, 132-144] по гидратам некоторых индивидуальных гидратообразователей в квазигармоническом приближении с учетом эффективной ангармонической составляющей через интегрирование коэффициента теплового расширения по температуре T автором была разработана [145] зависимость характерного размера $h_{I,II}$ в Å в виде:

$$h_{I,II} = h_{0I,II} + h_{1I,II} \cdot T + h_{2I,II} \cdot T^2, \quad (2.2.8)$$

где T – температура системы, К; $h_{0I,II}$, $h_{1I,II}$ и $h_{2I,II}$ – коэффициенты, значения которых для ряда гидратообразователей представлены в табл. 2.2.1)

Таблица 2.2.1 – Значения коэффициентов для уравнения (2.2.8)

Гидратообразователь	$h_0, \text{Å}$	$h_1, \text{Å/K}$	$h_2, \text{Å/K}^2$
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	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
изобутан (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	$14 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$
НСFC-141b (КС-II)	17,213	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Физический смысл коэффициентов уравнения (2.2.8) связан с особенностями молекулярного и теплового взаимодействия. Коэффициент h_0 характеризует базовый масштаб параметра элементарной ячейки и определяется геометрическими особенностями водородносвязанного каркаса, а также характером заполнения полостей. Его величина согласуется с типичными расстояниями О...О (порядка 2,76 Å) в гидратной решетке и зависит от размеров включенной молекулы.

Коэффициентом h_1 учитывается линейная составляющая теплового расширения, кроме того, он отражает как собственную тепловую подвижность водного каркаса, так и влияние колебательной подвижности поглощенной молекулы в полости.

Коэффициент h_2 описывает нелинейную часть температурной зависимости характерного параметра элементарной ячейки. Его вклад растет с повышением температуры, когда усиливаются ангармонические эффекты.

Таким образом, уравнение (2.2.8) может рассматриваться как эмпирическая форма описания термоупругих свойств гидратной решетки, а параметры h_0 , h_1 , h_2 – как количественные характеристики параметра кристаллической решетки и его изменения от температуры. Их анализ позволяет связать геометрию решетки с физико-химическими свойствами гидратообразователя, что важно в дальнейших разделах.

Число молей гидратов структур КС-I или КС-II находится из соотношения, [моль/м³]:

$$v_{I,II} = \frac{\rho_{I,II}}{M_{I,II}}. \quad (2.2.9)$$

Число молей воды в гидратах структур КС-I или КС-II, [моль/м³]:

$$v_{L_{I,II}} = \frac{\rho_{I,II}}{M_{I,II}} \cdot \left(\frac{n_{I,II}}{n_{I,II} + 1} \right). \quad (2.2.10)$$

Число молей гидратообразователя в гидратах структур КС-I или КС-II, [моль/м³]:

$$v_{G_{I,II}} = \frac{\rho_{I,II}}{M_{I,II}} \cdot \left(\frac{1}{n_{I,II} + 1} \right). \quad (2.2.11)$$

Расчет молекулярных параметров индивидуальных гидратообразователей выполняется в порядке, определенном блок-схемой, представленной на рис. 2.2.1.

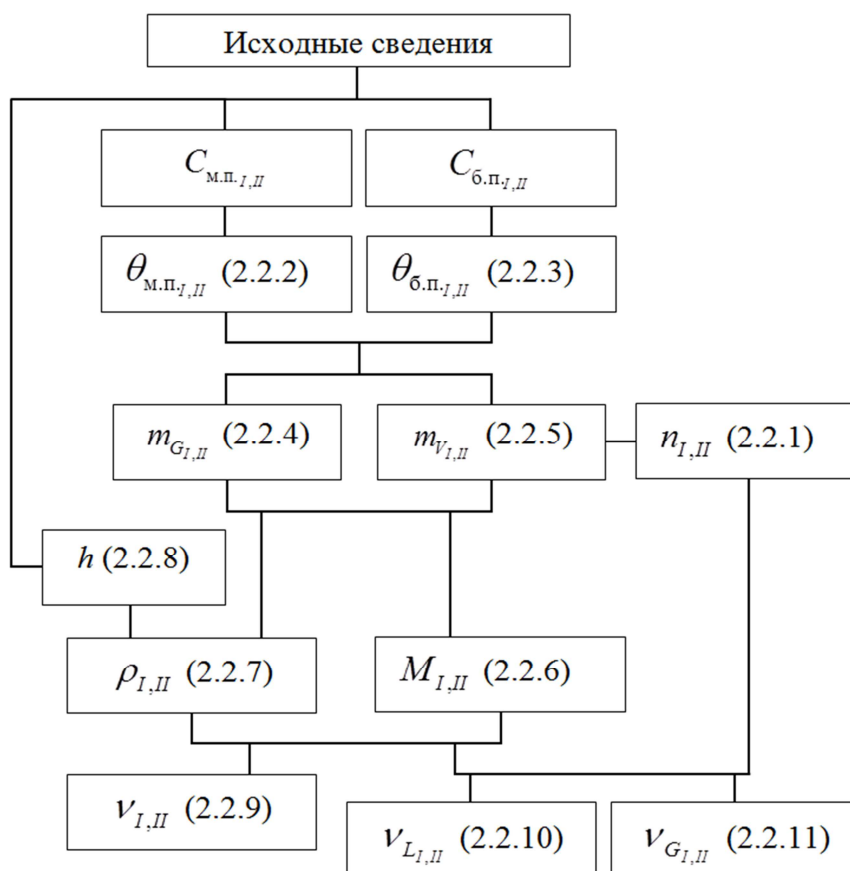


Рисунок 2.2.1 – Блок-схема определения молекулярных параметров гидратов индивидуальных гидратообразователей

2.2.2 Определение энергетических параметров

В процессе образования гидратов структур КС-I или КС-II выделяется тепловая энергия, (кДж/моль), количество которой определяется в зависимости от фазового состояния системы из полученной автором системы уравнений [146]:

- газообразный гидратообразователь – твердая фаза воды (лед)

$$\Delta H_1 = Q_s \pm E_{i-h} \cdot n, \quad (2.2.12)$$

- газообразный гидратообразователь – жидкая фаза воды

$$\Delta H_2 = Q_s + (H_{ice} \pm E_{i-h}) \cdot n = \Delta H_1 + H_i \cdot n; \quad (2.2.13)$$

- жидкий гидратообразователь – жидкая фаза воды

$$\Delta H_3 = Q_s + (H_{ice} \pm E_{i-h}) \cdot n + L = \Delta H_2 + L, \quad (2.2.14)$$

где E_{i-h} – удельная энергия перестроения льда в гидратную решетку (знак «+» означает экзотермический процесс, знак «-» – эндотермический); L_G – теплота испарения газа, кДж/моль; H_{ice} – удельная энергия образования льда из жидкой воды; $Q_{s_{I,II}}$ – теплота, выделяющаяся при поглощении молекул газа и воды, кДж/моль:

$$Q_{s_{I,II}} = \frac{m_{G_{I,II}} \cdot r_G + m_{V_{I,II}} \cdot r_L}{l_{м.п. I, II} + l_{б.п. I, II}}, \quad (2.2.15)$$

где r_G – теплота конденсации газа, кДж/моль (численно равная теплота испарения) (см. далее); r_L – теплота конденсации воды (кДж/моль), определяется из справочных данных, например, [147].

Величины ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 далее рассматриваются как молярные энтальпийные эффекты образования гидратной фазы при различных исходных состояниях системы. Влияние энтропийного фактора в разработанной модели учитывается косвенно через температурную зависимость констант Ленгмюра и фугитивностей компонентов.

Теплота образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды может быть определена из справочных данных или по сформулированной автором зависимости:

$$H_{ice} = C_{ice} \cdot T_w - \kappa, \quad (2.2.16)$$

где C_{ice} – теплоемкость льда, кДж/(моль·К); κ – теплота фазовых превращений (см. табл. 2.2.2) по реорганизации льдоподобных ассоциатов воды.

Таблица 2.2.2 – Удельные энергии образования кристаллической решетки из льдоподобных ассоциатов молекул воды

T, K	$H_{ice}, \text{кДж/моль}$	$C_{ice}, \text{кДж/моль} \cdot \text{K}$	$\kappa, \text{кДж/моль}$
223,15	3,9825	0,0315	3,0568
233,15	4,3898	0,0328	3,2463
243,15	4,7971	0,0339	3,4468
253,15	5,2044	0,0350	3,6568
263,15	5,6193	0,0360	3,8621
273,15	6,0191	0,0369	4,0687

Температура образования льдоподобных ассоциатов путем кристаллизации чистой воды при давлении гидратообразования в атмосфере различных гидратообразователей в (2.2.16) рассчитывается по формуле:

$$T_w = 273,16 - \frac{M_a}{M_g} \cdot (\xi \cdot P + \psi \cdot P^2), \quad (2.2.17)$$

где регрессионные коэффициенты $\xi = 0,0731 \text{ К/МПа}$ (соотношение объемного и энтальпийного вкладов); $\psi = 0,0002 \text{ К/МПа}^2$ (поправка на давление); M_a и M_g – молекулярные массы воздуха и гидратообразователя, который может быть однокомпонентным и тогда его молекулярная масса будет равна массе компонента $M_g = M_{gi}$ или многокомпонентным с молекулярной массой:

$$M_g = \sum_{i=1}^k Y_i \cdot M_{gi},$$

где Y_i – мольная доля компонента в газе; k – число компонентов.

Расчет величины T_w с точностью до 0,01 К по уравнению (2.2.17) может выполняться в диапазоне давлений $P = 0,00061173 - 212,9 \text{ МПа}$. Полученные графические зависимости представлены на рис. 2.2.2. Из графиков следует, что величина температуры кристаллизации T_w уменьшается с ростом давления и снижением молекулярной массы гидратообразующей смеси.

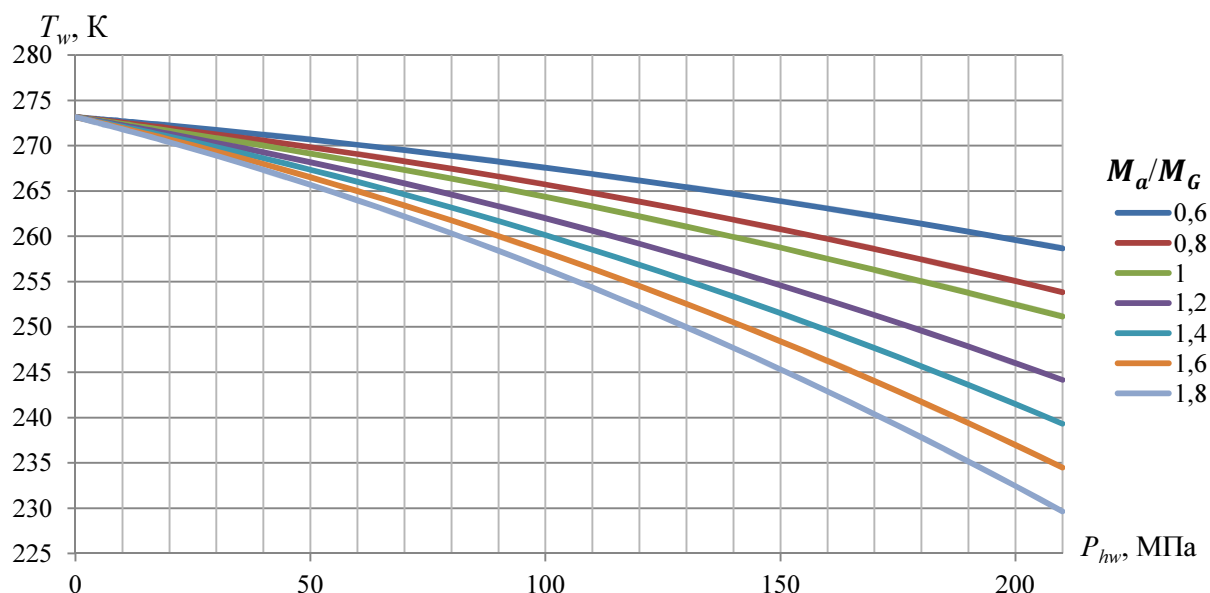


Рисунок 2.2.2 – Зависимость температуры T_w кристаллизации воды от давления P_{hw} и типа газа

В рамках принятой модели величина T_w интерпретируется как температура, при которой в присутствии гидратообразователя в водной фазе становится возможным формирование упорядоченной сети водородных связей, необходимых для дальнейшего образования гидратных полостей.

Снижение величины T_w при повышении давления согласуется с тем, что внешнее воздействие и взаимодействие с молекулой гидратообразователя локально меняют конфигурацию водного каркаса и способствуют переходу в более упорядоченное состояние.

Включение зависимости T_w в расчетный аппарат обеспечивает физическую связь между внешними термобарическими условиями и микроскопическим структурным перестроением воды.

Таким образом, величина T_w определяет нижнюю энергетическую границу образования устойчивой гидратной ячейки, задавая минимальную энтропийно-энергетическую степень упорядоченности воды перед включением молекулы-гостя в формирующуюся полость.

С учетом (2.2.17) уравнение (2.2.16) можно переписать как:

$$H_{ice} = H_{ice_0} - \frac{M_a}{M_g} \cdot (0,16554 \cdot P_w + 0,00045 \cdot P_w^2), \quad (2.2.18)$$

где H_{ice_0} – теплота образования льдоподобных ассоциатов молекул воды при температуре 273,15 К; P_w – давление гидратообразования, МПа.

В (2.2.18) второй алгебраический член имеет размерность кДж/моль.

С ростом давления энергозатраты на перестроение кристаллической решетки из ледяной в гидратную уменьшаются за счет более плотной конфигурации и снижения работы перестроения водородных связей.

Величина H_{ice} , определяемая выражениями (2.2.16) и (2.2.18), отражает энтальпию перестроения льдоподобной структуры воды в гидратную решетку. Линейный температурный вклад через теплоемкость льда описывает термическое состояние сети водородных связей, тогда как коэффициенты характеризуют влияние давления гидратообразователя на уплотнение и кооперативное смещение межмолекулярных расстояний в воде. Наличие квадратичного термина по давлению указывает на нелинейный характер деформации водородной сети, проявляющейся при переходе к гидратной фазе. Тем самым, выражения (2.2.16) – (2.2.18) описывают не только термодинамический аспект процесса, но и его структурную природу, обеспечивая возможность количественного анализа механизма перестроения O...O каркаса.

Процесс перестроения ледяной решетки в гидратную может быть как экзотермическим, так и эндотермическим. Например, при температуре гидратообразования 273,15 К величина E_{i-h} составляет для:

- структуры КС-I 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 – 0,8 кДж/моль, кислорода – 0,75 кДж/моль;

- структуры КС-II пропана – –0,59 кДж/моль, изобутана – –0,32 кДж/моль.

Для малых и средних молекул гидратообразователей, характерных для КС-I, гидратная решетка формируется без значительных упругих деформаций из-за выигрыша в энергии ближнего окружения за счет оптимизация водородных связей и сил ван-дер-Ваальса, стабилизирующих взаимодействия на стенках полости.

Для крупных молекул гидратообразователей КС-II более устойчива с боль-

шими полостями, но перестроение ледяной решетки в гидратную при этом требует большей энергии: возникает упругое натяжение льдоподобных ассоциатов, локальная разупорядоченность и частичное снижение водородных связей.

Таким образом, выражения (2.2.12–2.2.18) представляют собой последовательные этапы энергетического баланса образования гидрата: перестроение водной структуры, поглощение молекул, построение кристаллического каркаса. Такое разложение позволяет интерпретировать теплоту образования гидрата как сумму независимых, но физически прозрачных вкладов.

Определение энергетических параметров образующихся гидратов индивидуальных гидратообразователей выполняется в порядке, определенном блок-схемой, представленной на рис. 2.2.3.

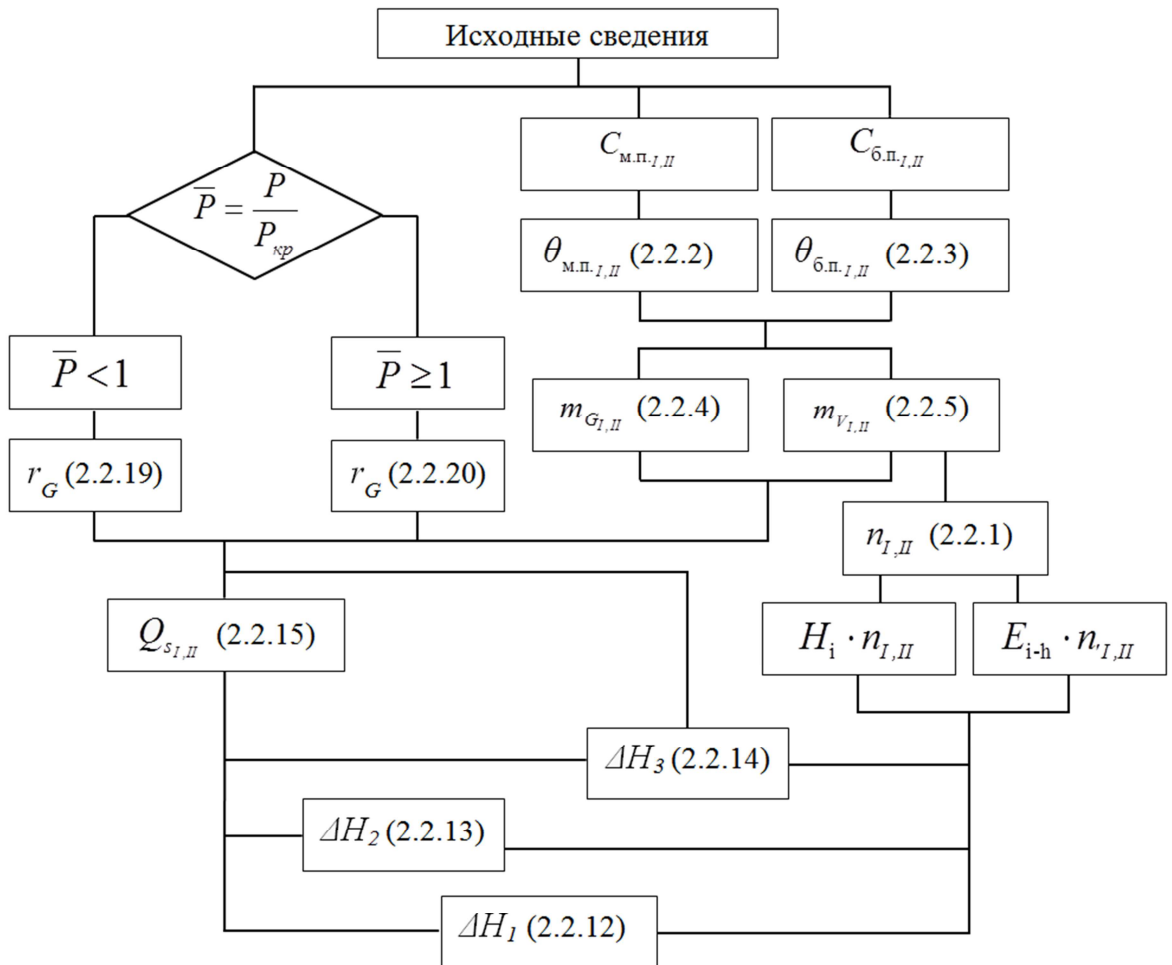


Рисунок 2.2.3 – Блок-схема определения энергетических параметров гидратов индивидуальных гидратообразователей

При расчете суммарной теплоты поглощения компонентов по уравнению (2.2.14) выделяемая тепловая энергия r_G определяется следующим образом.

Рассчитывается величина относительного давления:

$$\bar{P} = \frac{P}{P_{кр}},$$

где P – давление гидратообразующей системы, МПа; $P_{кр}$ – критическое давление соответствующего гидратообразователя, МПа.

Если $\bar{P} < 1$, то величина r_G рассчитывается по выражению:

$$r_G = r + C_p \cdot T, \quad (2.2.19)$$

где r – теплота конденсации газа при давлении системы, кДж/моль, определяется из справочных данных, например, [148-152]; C_p – изобарная теплоемкость при температуре и давлении гидратообразующей системы, кДж/моль·К.

В случае сверхкритических условий, если $\bar{P} \geq 1$ величина r_G рассчитывается по выражению:

$$r_G = I + C_p \cdot T, \quad (2.2.20)$$

где I – энтальпия газа при температуре и давлении гидратообразующей системы, кДж/моль.

Зависимость (2.2.20) в рамках предлагаемой модели согласуется с гипотезой о локальном высокоплотном, «псевдосжиженном» состоянии молекулы гидратообразователя в полости гидратной решетки. Это состояние обладает свойствами, промежуточными между газообразным, жидким и сверхкритическим: высокая подвижность сочетается с увеличенной локальной плотностью и значительным снижением энтальпии по сравнению со свободным газом. Такой характер взаимодействия объясняет особенности предложенного описания и подтверждает тот факт, что поглощенная молекула находится в локальном микросостоянии, аналогичном сверхкритическому флюиду, независимо от макроскопического агрегатного состояния гидратообразователя. Это обеспечивает согласование молекулярных и термодинамических уровней описания и служит фундаментом для получения универсальных выражений равновесных параметров, рассмотренного в Главе III.

2.2.3 Верификация метода расчета параметров гидратов индивидуальных гидратообразователей

Тройная точка является традиционной для проверки надежности и согласованности экспериментальных данных, поскольку в ней должны одновременно выполняться несколько различных условий. По аналогии, большая часть верификации выполнялась для квадрупольной точки I.

Расчитанные величины молекулярных и энергетических параметров гидратов сопоставлялись с их экспериментальными значениями. Сопоставление рассчитанных величин параметров гидратообразования с экспериментальными данными представлено в табл. 2.2.3-2.2.7.

Таблица 2.2.3 – Сопоставление величин плотности гидратов, кг/м³, при 273,15 К, полученных экспериментально и расчетным путем

Гидрато-образователь	Плотность из известных источников, кг/м ³	Источник	Расчетное значение, кг/м ³	Расхождение, %
CH ₄	910	[153]	914,9	0,5
	913,0	[84]		0,2
C ₂ H ₆	959	[153]	960,9	0,2
	967	[84]		0,6
C ₃ H ₈	899	[84]	894	0,6
	880	[81]		1,6
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	901	[153]	904	0,3
	925,0	[81]		2,3
CO ₂	1117	[153]	1114	0,3
	1107	[84]		0,6
	1100,0	[81]		1,3
H ₂ S	1035	[81]	1046,6	1,1
	1046	[153]		0,1
N ₂	995	[153]	1002,6	0,8
	990	[81]		1,3
	1020	[69]		1,7
O ₂	1030	[69]	1031,4	0,1
Cl ₂	1239	[154]	1223,2	1,3
SO ₂	1230	[155]	1236,1	0,5

Значения параметра решетки h , рассчитанные по формуле (2.2.8), для гидратов некоторых газов структур КС-I и КС-II представлены в виде графиков на рис. 2.2.4 и 2.2.5. Построенные зависимости показывают, что для структуры КС-I характерные размеры ячеек составляют $\approx 11,8\text{--}11,9$ Å, а для КС-II $\approx 16,7\text{--}17,1$ Å, что согласуется с экспериментальными рентгеноструктурными данными [98, 132-144].

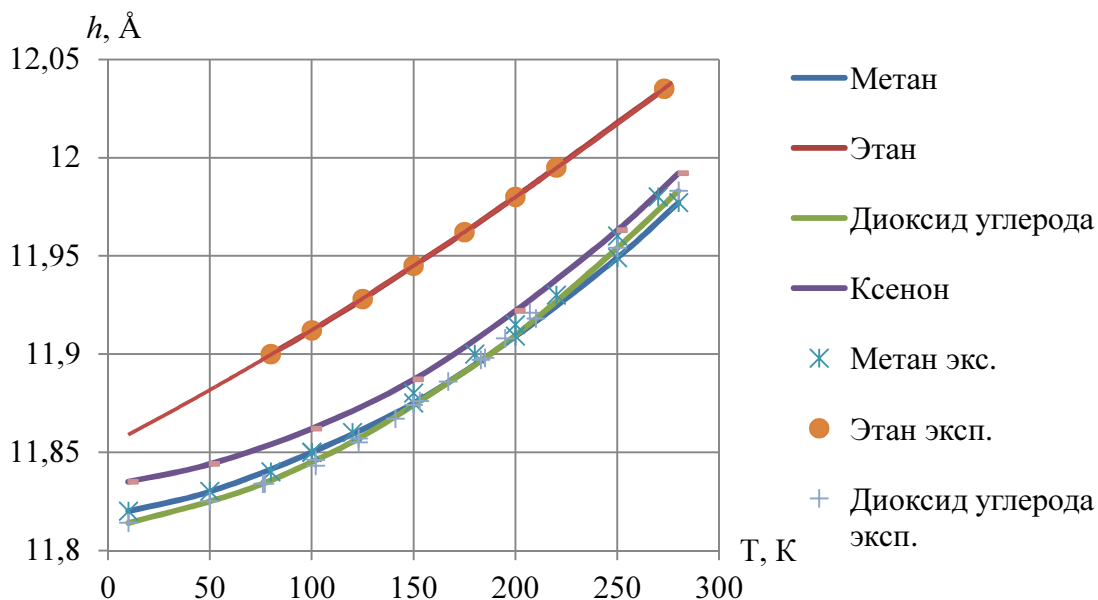


Рисунок 2.2.4 – Значения характерного размера ячеек кристаллических решеток гидратов структуры КС-I

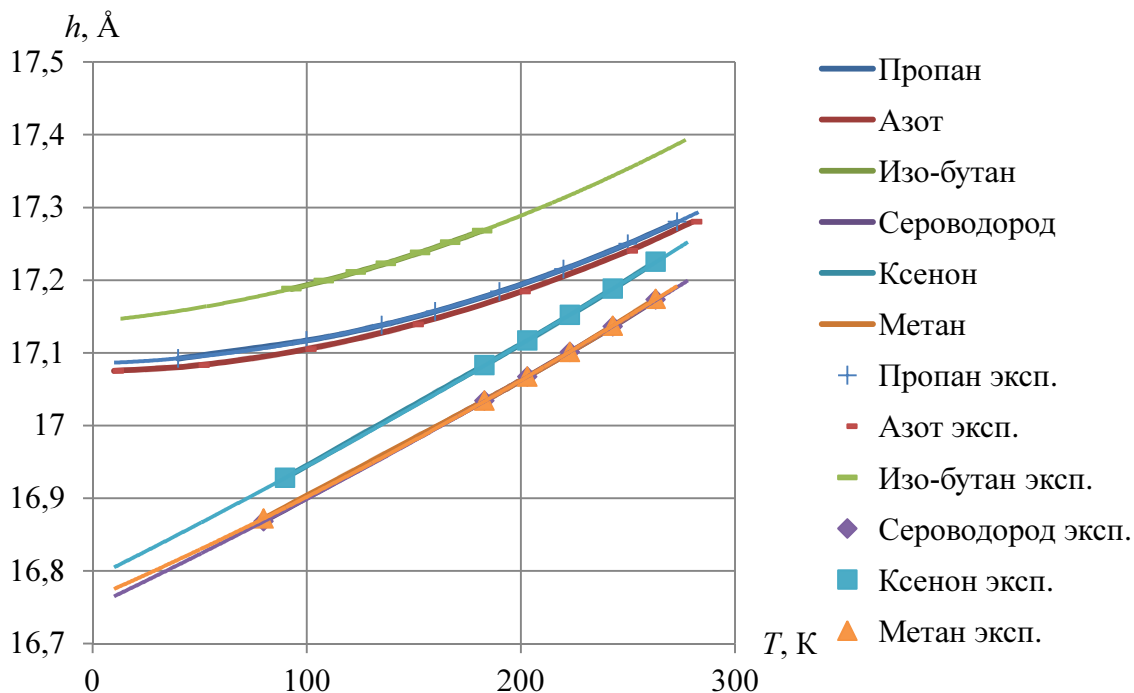


Рисунок 2.2.5 – Значения характерного размера ячеек кристаллических решеток гидратов структуры КС-II

Средние расхождения параметра кристаллических решеток гидратов составили для представленных выше гидратообразователей в температурных диапазонах от 10 до 280 К для структуры КС-I: диоксида углерода 0,01%, метана 0,05%, этана 0,03%, ксенона 0,08%; для структуры КС-II метана 0,03%, пропана 0,09%, изобутана 0,01%, сероводорода 0,003%, ксенона 0,02%, азота 0,06%, что в среднем не превышает 0,038% и позволяет говорить о точности предложенного подхода.

Таблица 2.2.4 – Сопоставление величин молярной массы гидратов, г/моль, при 273,15 К, указанными в [156] и расчетным путем

Газ	Источник	M , г/моль	Расчет	Δ , %
CH ₄	[156]	17,74	17,74	0,11
C ₂ H ₆		19,39	19,34	0,26
C ₃ H ₈		19,46	19,32	0,72
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀		20,24	20,02	1,09
CO ₂		21,59	21,49	0,46

Таблица 2.2.5 – Сопоставление величин теплоты образования (диссоциации) гидратов изо льда (кДж/моль) при 273,15 К, полученных экспериментально и расчетным путем

Гидратообразователь	Источник	Экспериментальные величины ΔH_f , кДж/моль	Расчетные значения ΔH_f , кДж/моль	Δ , %
CH ₄	[113]	18,13	17,98	0,83
	[157]	18,01		0,17
C ₂ H ₆	[113]	25,70	26,51	3,10
	[158]	26,38		0,49
C ₃ H ₈	[159]	26,60	26,89	1,08
	[160]	26,97		0,30
	[161]	26,54		1,31
	[113]	27,00		0,41
	[18]	26,50		1,46
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	[113]	31,07	31,56	1,56
	[3]	32,28		2,26
	[162]	31,00		1,79
CO ₂	[162]	24,30	24,85	2,24
	[157]	24,30		2,24
H ₂ S	[163]	28,97	27,56	4,23
N ₂	[69]	161,97	161,85	0,75
	[69]	161,95		0,63
O ₂	[69]	13,36	13,39	0,22
Kr	[111]	19,54	20,11	2,88
Xe	[111]	25,27	25,20	0,28

Таблица 2.2.6 – Сопоставление величин теплоты образования (диссоциации) гидратов из воды при 273,161 К, полученных экспериментально и расчетным путем

Гидратообразователь	Источник	Экспериментальные величины ΔH_2 , кДж/моль	Расчетные значения ΔH_2 , кДж/моль	Δ , %
CH ₄	[157]	53,50	53,34	0,30
	[164]	53,32		0,00
	[113]	54,19		1,58
	[164]	53,81		0,88
C ₂ H ₆	[158]	68,24	68,95	1,04
	[113]	71,80		3,63
	[160]	71,34		3,41
C ₃ H ₈	[81]	133,98	139,96	3,82
	[161]	134,20		3,66
	[165]	137,00		1,59
	[165]	134,00		3,81
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	[81]	138,00	139,28	0,92
	[3]	137,60		1,21
	[113]	133,20		4,46
C ₂ H ₂	[6]	62,80	62,77	0,05
CO ₂	[81]	60,37	62,16	2,89
	[3]	59,90		3,67
	[157]	63,60		2,32
H ₂ S	[135]	62,37	64,32	3,08
SO ₂	[6]	69,50	69,74	0,34
N ₂	[69]	49,58	52,16	4,11
O ₂	[69]	49,57	49,97	0,80
Cl ₂	[6]	66,99	67,09	0,16
Ar	[166]	55,10	53,06	3,77
Kr	[6]	58,20	56,12	3,64
Xe	[111]	61,77	61,54	0,37

Таблица 2.2.7 – Сопоставление величин удельной теплоты образования гидратов сжиженных газов при различных термобарических условиях, полученных экспериментально и расчетным путем

Гидрато-образователь	Термобарические условия	Источник	Экспериментальные величины ΔH_3 , кДж/моль	Расчетные значения ΔH_3 , кДж/моль	Δ , %
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	275,10 К; 0,165 МПа	[167]	197,6	193,1	2,3
CO ₂	283,52 К; 9,8 МПа	[168]	52,58	54,90	4,3
	286,15К; 40 МПа		53,38	53,75	0,7
C ₂ H ₆	288,35 К; 5 МПа		74,79	73,03	2,4
	290,61 К; 20МПа		62,20	64,46	3,6
C ₃ H ₈	281,00 К; 1,54 МПа	[169]	109,27	107,52	1,6

Как видно из табл. 2.2.3-2.2.7, расхождения величин параметров, рассчитанных по разработанному методу, и известных экспериментальных данных находятся в диапазоне от 0,01 до 4,46 % и в среднем составляют 1,96 %.

По ряду гидратообразователей (например, этан, диоксид углерода) наблюдается довольно существенный разброс экспериментальных значений, и причины не всегда ясны. Как указывалось ранее, это может быть объяснено трудностями при определении удельных энергий нестехиометрических соединений, с подготовкой опытов для однородных образцов без макроскопических дефектов, чистотой калориметрических замеров, а иногда и систематическими погрешностями.

Такая точность позволяет утверждать, что разработанное математическое описание обладает достаточной степенью достоверности и свидетельствует о высокой степени согласованности предложенного подхода с экспериментальными данными. Кроме того, необходимо отметить, что более современные экспериментальные исследования показывают большую точность результатов, получаемых с применением предложенного метода.

2.2.4 Определение констант Ленгмюра

В рамках принятого подобия между гидратообразованием и процессами включения молекул в ограниченный объем полости важную роль играют константы Ленгмюра, задающие степени термодинамической предпочтительности заполнения малых и большим полостей гидратов.

Степени заполнения полостей в этой постановке отражают соотношение между энергетическим выигрышем от включения поглощенной молекулы в полость и ограничениями, связанными с упорядочением вокруг нее водородносвязанной структуры. В статистико-механической интерпретации [128] константы Ленгмюра связаны с конфигурационным интегралом по объему полости и характеризуют степень стабилизации молекулы-гостя в структуре (поле) водного каркаса. Поэтому степени заполнения полостей определяют не только вероятность занятости полости при данных термобарических условиях, но и эффективность стабилизации структуры гидрата.

При этом гидратное число является одним из основных параметров процесса гидратообразования, характеризующим строение гидрата и соотношение между содержанием в нем воды и поглощенного компонента.

Константы Ленгмюра могут быть определены экспериментально, рассчитаны с использованием потенциала сил межмолекулярного взаимодействия и уравнений статистической термодинамики или по упрощенным методикам, например, И. Нагата и Р. Кобаяши (1966), В.Р. Пэрриша и Дж.М. Прауснитца (1972), И. Манка с соавт. (1988), В.А. Истомина (1999), Дж.Б. Клауда-С.И. Сэндлера (2003), Х. Хагги с соавт. (2008), А. Лахлифи с соавт. (2015).

Экспериментальные методы требуют специального высокоточного оборудования, высококвалифицированного персонала и времени, длительность которого связана с необходимостью выполнения большого количества измерений в отдельно взятых точках интересующего диапазона термобарических условий.

Статистико-термодинамический расчет константы Ленгмюра требует задания геометрических параметров полостей гидратной структуры (характерного радиуса и числа полостей, координационного числа), параметров потенциала взаи-

модействия поглощенной молекулы с водным каркасом (например, параметров моделей Леннарда-Джонса или Кихары – глубины потенциальной ямы, радиуса непроницаемого ядра), молекулярных характеристик гидратообразователя, влияющих на форму и интенсивность взаимодействия (геометрии, поляризуемости, дипольного и квадрупольного моментов и др.), а также учета температурной зависимости конфигурационного интеграла. Неопределенность этих величин возрастает при переходе к многокомпонентным системам, где дополнительно возникает проблема выбора правил смешения и согласованного задания эффективных параметров взаимодействия.

Поэтому для построения расчетного аппарата целесообразно использовать упрощенные методики определения констант Ленгмюра. Они отличаются друг от друга по номенклатуре гидратообразователей, количеству молекул, входящих в малые и большие гидратные полости и математическому описанию. В связи с чем, определение констант Ленгмюра для идентичных гидратообразователей по упрощенным методикам приводит к различным результатам и, в конечном итоге, к расхождению величин рассчитываемых гидратных параметров. Однако такие методики широко применяются на практике из-за их простоты и удобства использования, как было показано автором в работе [170].

С целью получения наиболее точных результатов при расчетах параметров гидратов из имеющихся методик необходимо выбрать оптимальные.

Расчетные исследования включали нахождение констант Ленгмюра для индивидуальных гидратообразователей по методикам:

- И. Нагата и Р. Кобаяши (1):

$$C_{p\zeta} = 10^{-5} \cdot e^{A_{p\zeta} - B_{p\zeta} \cdot T}, \quad (2.2.21)$$

где $A_{p\zeta}$, $B_{p\zeta}$ – коэффициенты из [171] (см. табл. 2.2.8); T – температура системы, при которой образуется гидрат, К.

- В.Р. Пэрриша и Дж.М. Прауснитца (2), И. Манка с соавт. (3), В.А. Истомина (4), Х. Хагиги с соавт. (5):

$$C_{p\zeta} = \frac{A_{p\zeta}}{T} \cdot e^{\frac{B_{p\zeta}}{T}}, \quad (2.2.22)$$

где $A_{p\zeta}$, $B_{p\zeta}$ – коэффициенты, соответственно, из [23], [172], [70], [173] см. табл. 2.2.9-2.2.12;

- Дж.Б. Клауда – С.И. Сэндлера (6):

$$C_{p\zeta} = e^{A_{p\zeta} + \frac{B_{p\zeta}}{T} + \frac{D_{p\zeta}}{T^2}}, \quad (2.2.23)$$

где $A_{p\zeta}$, $B_{p\zeta}$, $D_{p\zeta}$ – коэффициенты из [36] (см. табл. 2.2.13);

- А. Лахлифи с соавт. (7):

$$C_{p\zeta} = A_{p\zeta} \cdot e^{\frac{B_{p\zeta}}{T}}, \quad (2.2.24)$$

где $A_{p\zeta}$, $B_{p\zeta}$ – коэффициенты из [174] (см. табл. 2.2.14).

Индекс p обобщает обозначения малых – s или больших – l гидратных полостей. Индекс ζ обобщает обозначения типов кристаллических структур гидратов КС-I или КС-II. В связи с этим, получается по четыре уравнения к каждому из (2.2.21) – (2.2.24).

Таблица 2.2.8 – Значения коэффициентов $A_{p\zeta}$ и $B_{p\zeta}$ по методике (1)

Компонент	Малые полости		Большие полости	
	$A \cdot 10^8$, К/Па	В, К	$A \cdot 10^8$, К/Па	В, К
Структура КС-I				
CH ₄	6,9153	0,03155	6,0966	0,02792
C ₂ H ₆	9,4892	0,04058	11,9410	0,04180
N ₂	3,2485	0,02622	3,0116	0,02475
H ₂ S	6,0658	0,01174	4,4568	0,01174
CO ₂	14,9976	0,05884	15,2076	0,05886
Структура КС-II				
CH ₄	6,0499	0,02844	6,2957	0,02845
C ₂ H ₆	9,4892	0,04058	11,9410	0,04180
C ₃ H ₈	–	–	18,2760	0,04618
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	–	–	13,6942	0,02773
N ₂	3,2485	0,02622	3,0116	0,02475
H ₂ S	4,8258	0,00934	2,4030	0,00633
CO ₂	23,0350	0,09037	25,2710	0,09781

Таблица 2.2.9 – Значения коэффициентов A_{pc} и B_{pc} по методике (2)

Компонент	Малые полости		Большие полости	
	$A \cdot 10^8$, К/Па	B, К	$A \cdot 10^7$, К/Па	B, К
Структура КС-I				
CH ₄	3,7237	2708,8	1,8372	2737,9
C ₂ H ₆	–	–	0,6906	3631,7
N ₂	3,8087	2202,5	1,8420	2301,3
O ₂	17,3629	2289,3	5,7732	1935,4
CO ₂	1,1978	2860,5	0,8507	3277,9
H ₂ S	3,0343	3736,0	1,6740	3610,9
Ar	25,7791	2227,0	7,5413	1918,1
Kr	16,8620	2840,5	5,7202	2446,0
Xe	4,0824	3606,3	2,0657	3413,3
Структура КС-II				
CH ₄	2,9560	2,6951	7,6951	2202,7
C ₂ H ₆	–	–	4,0818	3038,4
C ₃ H ₈	–	–	1,2353	4406,1
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	–	–	1,5730	4453,0
N ₂	3,0284	2,1750	7,5149	1860,6
O ₂	14,4306	2,3826	15,3820	1518,7
CO ₂	0,9091	2,6954	4,8262	2571,8
H ₂ S	2,3758	3,7506	7,3631	2854,1
Ar	21,8923	2,3151	186,6043	1949,2
Kr	13,9926	2,9478	154,6043	1949,2
Xe	3,2288	3,6467	8,3580	2709,0

Таблица 2.2.10 – Значения коэффициентов A_{pc} и B_{pc} по методике (3)

Компонент	Малые полости		Большие полости	
	$A \cdot 10^8$, К/Па	В, К	$A \cdot 10^8$, К/Па	В, К
Структура КС-I				
CH ₄	0,7228	3187	23,35	2653
C ₂ H ₆	–	–	3,039	3861
N ₂	1,617	2905	6,078	2431
CO ₂	0,2474	3410	42,46	2813
H ₂ S	0,0250	4568	16,34	3737
Структура КС-II				
CH ₄	0,2207	3453	100	1916
C ₂ H ₆	–	–	240	2967
C ₃ H ₈	–	–	5,455	4638
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	–	–	189,3	3800
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	–	–	30,51	3699
N ₂	0,1742	3082	18	1728
CO ₂	0,0845	3615	851	2025
H ₂ S	0,0298	4878	87,2	2633

Таблица 2.2.11 – Значения коэффициентов A_{pc} и B_{pc} по методике (4)

Компонент	Малые полости		Большие полости	
	$A \cdot 10^7$, К/Па	В, К	А, К/МПа	В, К
Структура КС-I				
CH ₄	0,06	2600	0,41143	2535,5
C ₂ H ₆	0	1	0,0736	3650
N ₂	1,277	1300	12,35	1100
CO ₂	0,00631	4150	0,058024	3385
H ₂ S	0,01137	3800	0,166	3700
Структура КС-II				
CH ₄	0,02268	2800	0,2378	2750
C ₂ H ₆	0	1	0,97	3800
C ₃ H ₈	0	1	9,08	3600
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0	1	0,0327	5258,5
N ₂	1,1	1300	28,5	1100
CO ₂	0,0247	2700	0,3	3350
H ₂ S	0,01137	3800	0,26	3500

Таблица 2.2.12 – Значения коэффициентов A_{pc} и B_{pc} по методике (5)

Компонент	Малые полости		Большие полости	
	$A \cdot 10^3$, К/Па	В, К	$A \cdot 10^3$, К/Па	В, К
Структура КС-I				
CH ₄	6,3077	3068,85	14,4455	2656,58
C ₂ H ₆	0	0	2,3398	3973,47
Xe	1,6574	2459,46	214,8976	3029,80
H ₂ S	0,0104	4402,94	21,8438	3769,19
CO	0,5497	3000,00	2,8945	2833,99
CO ₂	0,0018	3410,00	63,4063	2813,82
Структура КС-II				
C ₃ H ₈	0	0	1,0852	5192,33
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0	0	177,0000	3900,00
N ₂	23,7420	1987,36	4129,1427	87,20
Ar	32,9984	1987,38	10693,2764	87,27
Kr	423,4749	1987,37	2757,6479	87,18
O ₂	602,2165	1275,81	396,19309	592,00

Таблица 2.2.13 – Значения коэффициентов A_{pc} и B_{pc} по методике (6)

Компонент	Малые полости			Большие полости		
	A	B	D	A	B	D
Структура КС-I						
CH ₄	-23,6453	2714,5643	–	-22,0651	2760,1604	–
C ₂ H ₆	-23,1806	13,7469	65052,4158	-23,7290	3843,2773	8882,4254
N ₂	-23,0646	2475,8673	–	-21,8424	2337,1765	–
H ₂	-21,6228	1020,2356	-6733,3429	-20,2942	966,9431	-11765,0392
CO ₂	-24,9824	2743,7375	31948,6496	-22,4037	3171,7604	-
Структура КС-II						
CH ₄	-23,5746	2708,8070	–	-20,6991	2147,6899	-12013,6211
C ₂ H ₆	-24,8378	926,9897	–	-22,2291	3534,8896	-3371,3000
C ₃ H ₈	–	–	–	-23,1307	4176,1979	45939,4593
N ₂	-22,9726	2499,2232	–	-20,6160	2033,6043	-12672,1920
H ₂	-21,6122	1018,4156	-7082,4990	-19,6865	870,0524	-14208,0553
CO ₂	-25,1752	3089,4741	48259,6778	-21,0917	2405,3662	28783,0000

Таблица 2.2.14 – Значения коэффициентов A_{pc} и B_{pc} по методике (7)

Компонент	Малые полости		Большие полости	
	$A \cdot 10^{10}$, К/Па	В, К	$A \cdot 10^{11}$, К/Па	В, К
Структура КС-I				
Ne	10,308000	1187,948	27,1940000	1015,862
Ar	1,521000	2961,545	7,7829000	2521,758
Kr	0,598500	3885,383	3,8799000	3454,028
Xe	0,193890	4547,654	1,3850900	4572,732
H ₂	47,301000	1265,757	1,6069500	1515,721
O ₂	13,153000	2917,693	74,6060000	2558,746
N ₂	3,949600	2869,400	25,6897000	2680,372
CO	2,593700	3518,021	16,5331000	3075,059
CO ₂	0,077765	2976,629	5,2055790	4674,690
HCN	0,076653	4085,369	1,3116070	4328,556
C ₂ H ₂	0,009702	735,205	2,2196220	3076,356
H ₂ S	2,344400	4463,910	7,2080000	4073,045
SO ₂	0,012311	4374,084	0,7506410	6272,810
NH ₃	0,86697	5197,361	2,7522000	4975,753
CH ₄	8,345300	2901,747	116,6313000	2959,901
C ₂ H ₆	–	–	0,3516400	4226,997
c-C ₃ H ₈	–	–	0,1488100	4781,938
C ₃ H ₈	–	–	0,0055707	3537,025
i-C ₄ H ₁₀	–	–	0,0002797	1598,004
Структура КС-II				
Ne	8,154000	1233,898	56,151000	898,062
Ar	1,045600	2977,025	2,453100	2195,964
Kr	0,400400	3789,957	16,250800	3021,690
Xe	0,129130	4085,506	8,323570	4103,672
H ₂	55,295000	1203,620	640,074000	873,259
O ₂	8,004000	3044,536	258,421000	2238,052
N ₂	4,883600	2679,423	201,323800	2226,480
CO	4,519800	3088,930	229,863100	2275,803
CO ₂	0,079970	2277,757	69,070012	3370,363
HCN	0,139141	2593,031	82,245133	2640,868
C ₂ H ₂	0,002439	321,114	39,098421	2837,467
H ₂ S	3,641500	3073,324	758,357500	2495,937
SO ₂	0,061515	1548,504	179,267530	4139,948
NH ₃	3,873200	3334,132	503,140000	2484,181
CH ₄	5,479200	2546,660	829,803900	2629,194
C ₂ H ₆	–	–	72,727170	4440,484
c-C ₃ H ₈	–	–	40,242950	5161,620
C ₃ H ₈	–	–	0,597985	7118,782
i-C ₄ H ₁₀	–	–	0,208321	7103,169

Расчитанные константы Ленгмюра $C_{p\zeta_j}$ по (2.2.21) – (2.2.24) с использованием методик (1) – (7) сравнивались с соответствующими экспериментальными значениями констант $C'_{p\zeta}$ [175, 176] и определялись относительные расхождения их величин:

$$\delta_i = \frac{|C'_{p\zeta} - C_{p\zeta_j}|}{0,5 \cdot (C'_{p\zeta} + C_{p\zeta_j})} \cdot 100\% . \quad (2.2.25)$$

Результаты сравнения представлены в табл. 2.2.15, в которой обозначения:

- $C_{p\zeta_j} = C_{sl_j}$ – константы Ленгмюра для малых полостей гидратов кристаллической структуры КС-I;
- $C_{p\zeta_j} = C_{ll_j}$ – константы Ленгмюра для больших полостей гидратов кристаллической структуры КС-I;
- $C'_{p\zeta} = C'_{sl}$ – экспериментальные константы Ленгмюра для малых полостей гидратов кристаллической структуры КС-I;
- $C'_{p\zeta} = C'_{ll}$ – экспериментальные константы Ленгмюра для больших полостей гидратов кристаллической структуры КС-I.

Приведенные экспериментальные значения констант Ленгмюра соответствуют квадрупольной точке I.

Таблица 2.2.15 – Расчетные и экспериментальные значения константы Ленгмюра

Газ	Эксперимент		Расчет (методики)													
	$C'_{p\zeta} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	Ист.	(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)	
			$C_{sl} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{sl} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{sl} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{sl} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{sl} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{sl} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{sl} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$
CH ₄	0,314	[175]	0,182	53,1	0,276	12,8	0,309	1,6	0,545	53,8	1,749	139,1	0,111	95,2	0,343	8,8
Хе	3,413		–	–	–	7,425	74,0	–	–	–	–	51,7	175,2	–	–	32,968
Газ	$C'_{p\zeta} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	Ист.	(1)		(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)	
			$C_{ll} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{ll} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{ll} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{ll} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{sl} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{ll} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$	$C_{ll} \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$	$\delta C, \%$
C ₂ H ₆	17	[176]	1,688	163,8	15,031	12,2	15,315	10,4	17,131	0,8	17,8	4,6	7,2	81,0	18,485	8,4
<i>n</i> -C ₃ H ₈	64		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	59,658

Как видно из табл. 2.2.15, экспериментальных значений констант Ленгмюра в открытых источниках выявлено сравнительно немного. Имеются расчетные данные с использованием потенциала Кихары для отдельных гидратообразователей, показывающие существенный разброс. Поэтому оценка методик по прямому сравнению их расчетных и экспериментальных значений представляется не совсем корректной.

Далее при выборе методики был использован косвенный метод. Рассчитывались гидратные числа с применением констант Ленгмюра $C_{p\epsilon_j}$, определенных по (2.2.21) – (2.2.24) с использованием методик (1) – (7). Расчетные величины гидратных чисел сравнивались с их известными экспериментальными значениями. Экспериментальных значений гидратных чисел имеется достаточно для выполнения статистического анализа с целью выбора, в конечном итоге, наиболее точных методик определения констант Ленгмюра для гидратов индивидуальных гидратообразователей.

Гидратное число было принято в качестве индикатора по следующим соображениям:

- оно является основной величиной, отражающей кристаллическую структуру гидрата и содержание в ней воды и гидратообразователя;
- параметры, содержащиеся в расчетном уравнении гидратного числа, входят в формулы, с помощью которых рассчитываются молекулярная масса и плотность гидратов, число молей гидрата, число молей воды и газа в гидрате, энергия образования и диссоциации гидратов;
- для него имеется достаточное количество данных в доступных литературных источниках.

Определенные константы Ленгмюра по методикам (1) – (7) и рассчитанные с их использованием гидратные числа (2.2.26) для структур КС-I и КС-II представлены в табл. 2.2.16 и 2.2.17.

Таблица 2.2.16 – Расчетные значения констант Ленгмюра C_{ps} и гидратных чисел n при 273,15 К структуры КС-I по методикам (1) – (7)

Газ	Методики																				
	(1)			(2)			(3)			(4)			(5)			(6)			(7)		
	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p1}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p2}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p4}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p4}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p5}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p4}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p4}
CH ₄	0,182	0,217	7,02	0,276	1,517	6,10	0,309	1,413	6,09	0,545	2,536	5,94	0,175	0,089	6,01	0,111	0,639	6,57	0,343	5,928	5,96
C ₂ H ₆	0,203	1,688	7,45	0*	15,031	7,78	0	15,315	7,78	0	17,131	7,77	0	1,780	7,76	0,00002	7,194	8,24	0	18,485	7,76
CO ₂	0,342	0,419	7,12	0,155	5,071	6,48	0,239	4,614	6,30	9,160	5,119	5,84	0,0002	0,691	8,03	0,050	2,057	7,26	0,042	1407,734	6,98
H ₂ S	17,444	3,490	7,31	9,676	33,768	6,08	1,677	52,299	6,59	4,583	46,400	6,21	0,038	7,723	7,37	–	–	–	29,337	215,649	5,83
O ₂	–	–	–	0,324	0,146	6,09	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5,728	8,731	5,75
N ₂	0,020	0,024	7,57	0,045	0,308	6,07	0,246	0,161	5,98	0,055	0,254	6,05	–	–	–	0,083	0,170	6,06	1,441	4,693	5,76
Ar	–	–	–	0,328	0,310	5,98	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,778	0,795	5,84
Kr	–	–	–	2,027	1,622	5,99	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	9,008	12,038	5,79
Xe	–	–	–	7,425	0,621	6,05	–	–	–	–	–	–	0,005	5,165	7,90	–	–	–	32,968	258,159	5,80
Ne	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7979,042	112,109	5,75
H ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,002	0,005	6,35	0,049	0,413	5,77
C ₂ H ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,4·10 ⁻⁶	1,728	8,94
SO ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,109	70551,660	7,16
η -C ₃ H ₈	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0	59,658	8,24

Таблица 2.2.17 – Расчетные значения констант Ленгмюра C_{ps} и гидратных чисел n структуры КС-II при 273,15 К по методикам (1) – (7)

Газ	Методики																				
	(1)			(2)			(3)			(4)			(5)			(6)			(7)		
	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p1}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p2}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p3}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p4}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p5}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p4}	$C_{мл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	$C_{бл.} \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$	n_{p4}
C ₃ H ₈	0	287,407	17,04	0	457,978	17,02	0	472,689	17,02	0	1759,948	17,01	0	287,407	17,04	0	72,746	17,14	0	1245,054	17,01
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0	454,751	17,04	0	692,419	17,02	0	763,053	17,02	0	2747,209	17,01	0	454,751	17,04	–	–	–	0	4096,446	17,00
η -C ₃ H ₈	–	–	–	0	1204,285	17,02	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0	64774,000	17,00

Из массива разных экспериментальных гидратных чисел определялись:

- математическое ожидание

$$n_a = \frac{\sum_{i=1}^k n_i}{k}, \quad (2.2.28)$$

где n_i – i -я величина в группе; k – число величин в группе;

- среднее квадратичное отклонение

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (n_a - n_i)^2}{k}}; \quad (2.2.29)$$

- доверительный интервал n_x , в который входит величина n_a

$$n_x = n_a \pm |\varepsilon|, \quad (2.2.30)$$

где Δ – максимальное расхождение экспериментальных данных по гидратным числам n_i от математического ожидания n_a ;

- вероятность величины n_a в доверительном интервале n_x

$$P(|n_x - n_a| \leq \varepsilon) = 2\Phi\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right), \quad (2.2.31)$$

где $\Phi\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right)$ – функция Лапласа:

$$\Phi\left(\frac{\varepsilon}{\sigma}\right) = \Phi(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^y e^{-\frac{y^2}{2}} dy, \quad (2.2.32)$$

находится по соответствующим таблицам [177].

Значения математических ожиданий n_a принимались за величины гидратных чисел соответствующих индивидуальных гидратообразователей с вероятностью P от 0,82 до 0,92. Значения n_a , σ , ε , n_x и P приведены в табл. 2.2.18.

Таблица 2.2.18 – Результаты статистической обработки экспериментальных значений гидратных чисел при температуре 273,15 К

Газ	Источник	Гидратное число n_i	Математическое ожидание n_a	σ	Δ	Доверительный интервал n_x	Вероятность P , с которой определена величина n_a
CH ₄	[178]	6,30	6,04	0,17	0,27	5,77÷6,31	0,888
	[179]	5,90					
	[3]	6,00					
	[180]	5,77					
	[4]	6,00					
	[180]	6,30					
	[113]	6,00					
	[182]	6,05					
C ₂ H ₆	[178]	7,00	7,65	0,44	0,65	7,00÷8,30	0,861
	[3]	8,25					
	[183]	7,67					
	[113]	7,67					
C ₃ H ₈	[178]	17,40	17,50	0,34	0,50	17,00÷18,00	0,861
	[113]	17,70					
	[184]	17,90					
	[185]	17,00					
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	[186]	17,50	17,30	0,26	0,40	16,90÷17,70	0,876
	[18]	17,10					
	[4]	17,10					
CO ₂	[178]	6,00	6,25	0,43	0,75	5,50÷7,00	0,918
	[3]	6,00					
	[3]	7,00					
	[187]	6,00					
H ₂ S	[178]	5,70	5,89	0,14	0,19	5,75÷6,08	0,835
	[4]	6,00					
	[185]	5,98					
O ₂	[188]	6,06	6,05	0,20	0,27	5,78÷6,32	0,823
	[188]	6,01					
	[69]	6,11					
N ₂	[188]	6,21	–	–	–	–	–
Ar	[189]	6,67	–	–	–	–	–
Kr	[111]	6,10	–	–	–	–	–
Xe	[51]	6,29	–	–	–	–	–

Найденные значения гидратных чисел индивидуальных гидратообразователей сравнивались с соответствующими их величинами, рассчитанными с учетом констант Ленгмюра, определенных по методикам (1) – (7) (см. табл. 2.2.16, 2.2.17). При этом определялись относительные величины их расхождения (табл. 2.2.19):

$$\Delta_i = \frac{|n_a - n_{p_i}|}{n_a} \cdot 100\%. \quad (2.2.33)$$

Таблица 2.2.19 – Относительные расхождения величин гидратных чисел, рассчитанных по методикам (1) – (7), от математического ожидания их экспериментальных значений

Г-ль	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6	Δ_7
CH ₄	16,23	0,99	0,83	1,66	0,50	8,77	1,32
C ₂ H ₆	2,61	1,70	1,70	1,57	1,57	7,71	1,44
C ₃ H ₈	2,63	2,74	2,74	2,80	2,63	2,06	2,80
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1,50	1,62	1,62	1,68	1,50	–	1,73
CO ₂	13,92	3,68	0,80	6,56	28,48	16,16	11,68
H ₂ S	24,11	3,23	11,88	5,43	25,13	–	1,02
O ₂	–	0,66	–	–	–	–	4,96
N ₂	21,90	2,25	3,70	2,58	–	2,42	7,25
Ar	–	10,34	–	–	–	–	12,44
Kr	–	1,80	–	–	–	–	5,08
Xe	–	3,82	–	–	25,60	–	7,79

По значениям величин расхождения Δ_i оценивалась пригодность той или иной методики определения констант Ленгмюра. Минимальная величина расхождения являлась критерием для рекомендации к использованию методики, применительно к расчетам констант Ленгмюра конкретного гидратообразователя.

Минимальные расхождения сопоставляемых величин соответствуют методикам:

- Пэрриша-Прауснитца (2.2.22), табл. 2.2.9, (2) для CH₄, O₂, N₂, Ar, Kr, Xe.

- А. Лахлифи с соавт. (2.2.23) табл. 2.2.14, (7) для C_2H_6 и H_2S ;
- Дж.Б. Клауда-С.И. Сэндлера (2.2.24) табл. 2.2.13, (6) для C_3H_8 ;
- Нагата-Кобаяши (2.2.21) табл. 2.2.8 (1) и Х. Хагиги с соавт (2.2.2), табл. 2.2.12, (5) для $i-C_4H_{10}$;
- И. Манка с соавт. (2.2.22), табл. 2.2.10, (3) для CO_2 .

Сравнение величин расхождения показывает, что с практической точки зрения по применению методик определения констант Ленгмюра предпочтительной является методика Пэрриша-Прауснитца (2), которая дает отклонения, приемлемые для практических приложений. Для точных расчетов необходимо использовать методики, дающие минимальные величины расхождений (см. табл. 2.2.19).

Следует отметить, что рекомендуемые методики выбираются в рамках принятого критерия минимизации отклонения гидратного числа и других молекулярных параметров в области рассматриваемых термобарических условий. Такой выбор не претендует на универсальную оптимальность для всех возможных гидратных систем и всех диапазонов параметров.

2.2.5 Параметр энергетического подобия

Для обобщения энергетических особенностей образования гидратной фазы и обеспечения сопоставимости данных для различных гидратообразователей введен безразмерный параметр энергетического подобия:

$$P_E = \frac{|\Delta H|}{R \cdot T}, \quad (2.2.34)$$

характеризующий отношение энтальпийного выигрыша при включении поглощенной молекулы в структуру к тепловым флуктуациям.

На основе сведенных литературных данных [3, 6, 18, 81, 111, 113, 157-166] по теплотам образования (диссоциации) гидратов для широкого ряда гидратообразователей построен график распределения P_E (рис. 2.2.6) при температуре 273,15 К.

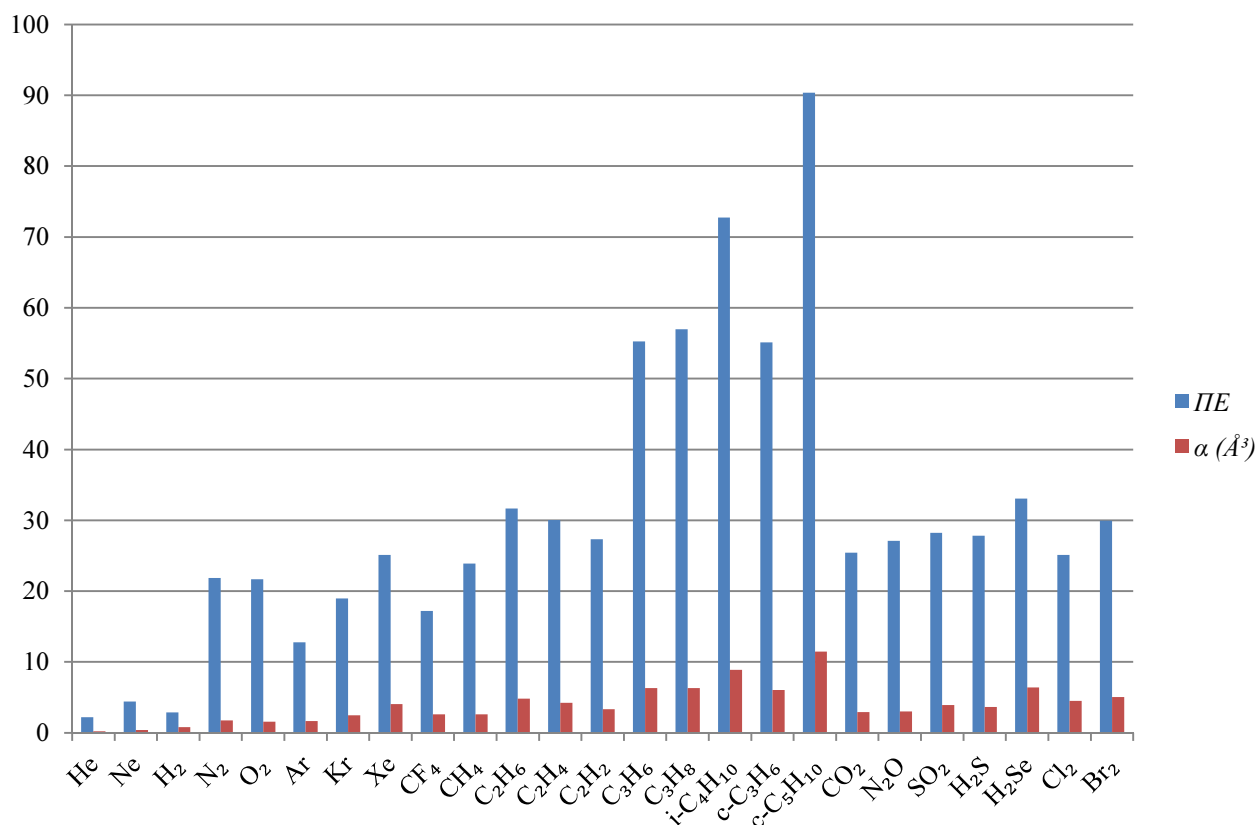


Рисунок 2.2.6 – Зависимость P_E от типа гидратообразователя и молярной поляризуемости

В зависимости от его величины для рассмотренного ряда гидратообразователей можно выделить три характерные диапазона значений P_E :

- $P_E < 25$ – область пониженной энергетической устойчивости, которая характерна для слабополяризуемых и малого размера молекул (например, азот, кислород, аргон, легкие инертные газы);

- $P_E \div 25-40$ – область типичных устойчивых гидратных структур, характерная для метана, этана, диоксида углерода, оксида азота, сероводорода;

- $P_E \div 40-90$ – область повышенной энергетической устойчивости, характерная для пропана, изобутана и циклических углеводородов.

Небольшие значения параметра энергетического подобия коррелируют с меньшей устойчивостью гидратной фазы и повышенной чувствительностью гидратообразующей системы к кинетическим ограничениям (что более подробно будет рассмотрено в Главе IV). Для ряда слабых гидратообразователей это согласуется с данными [1] о повышенной склонности к метастабильному поведению.

Сравнение параметра энергетического подобия показывает снижение Π_E с ростом температуры, что согласуется со снижением устойчивости гидратной фазы. Кроме того, из рис. 2.2.6 видно увеличение Π_E с увеличением молярной поляризуемости α и эффективного размера молекулы-гостя, что отражает усиление дисперсионно-индукционных взаимодействий и увеличение энергетического вклада в стабилизацию гидратов.

В отличие от обычных адсорбционных процессов, значения Π_E для гидратов имеют существенно большие величины, поскольку соответствующий энергетический вклад определяется не только взаимодействием молекул с локальным окружением, но и перестроением водородносвязанной структуры.

Тем самым, параметр энергетического подобия Π_E может рассматриваться как обобщенная характеристика, объединяющая молекулярные, структурные и энергетические особенности гидратообразователя.

Он может рассматриваться как естественная энергетическая шкала устойчивости гидратных структур и позволяет перейти от молекулярных свойств к макроскопическим закономерностям фазового равновесия.

Анализ зависимости безразмерного параметра энергетического подобия от молярной поляризуемости выявил выраженную нелинейную корреляцию. В пределах рассмотренной выборки наилучшее согласование с расчетными данными обеспечивается квадратичной аппроксимацией:

$$\Pi_E = 1,25 \cdot \alpha^2 - 1,8 \cdot \alpha + 22,1, \quad (2.2.35)$$

что отражает возрастание вкладов дисперсионно-индукционного взаимодействия при увеличении поляризуемости молекулы-гостя. Коэффициент детерминации $R^2 \approx 0,995$ свидетельствует о хорошем описании рассмотренной выборки и подтверждает физическую согласованность зависимости.

2.3 Математическое описание определения параметров гидратов многокомпонентных гидратообразователей

В многокомпонентной гидратообразующей системе при конкретных термобарических условиях один или несколько компонентов могут переходить в гидратное состояние, что требует определения молекулярных параметров формирующейся гидратной фазы.

2.3.1 Определение молекулярных параметров гидратов

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

$$\theta_{\text{м.п.}i} = \frac{C_{\text{м.п.}i} \cdot Y_i \cdot f_i}{1 + \sum_i C_{\text{м.п.}i} \cdot Y_i \cdot f_i}, \quad (2.3.1)$$

$$\theta_{\text{б.п.}i} = \frac{C_{\text{б.п.}i} \cdot Y_i \cdot f_i}{1 + \sum_i C_{\text{б.п.}i} \cdot Y_i \cdot f_i}, \quad (2.3.2)$$

и КС-II:

$$\theta_{\text{м.п.}ii} = \frac{C_{\text{м.п.}ii} \cdot Y_i \cdot f_i}{1 + \sum_i C_{\text{м.п.}ii} \cdot Y_i \cdot f_i}, \quad (2.3.3)$$

$$\theta_{\text{б.п.}ii} = \frac{C_{\text{б.п.}ii} \cdot Y_i \cdot f_i}{1 + \sum_i C_{\text{б.п.}ii} \cdot Y_i \cdot f_i}, \quad (2.3.4)$$

где Y_i – мольная доля i -го компонента гидратообразующей системы; f_i – фугитивность i -го компонента, Па.

В уравнениях (2.3.1) – (2.3.4) количество констант Ленгмюра и, соответственно, степеней заполнения полостей гидратов равняется числу индивидуальных гидратообразующих компонентов, входящих в полости кристаллических решеток гидратных структур КС-I и КС-II. Поэтому количество уравнений:

- (2.3.1) равно числу компонентов $k_{м.п. I}$, заполняющих малые полости в кристаллических решетках гидратной структуры КС-I;

- (2.3.2) равно числу компонентов $k_{б.п. I}$, заполняющих большие полости в кристаллических решетках гидратной структуры КС-I;

- (2.3.3) равно числу компонентов $k_{м.п. II}$, заполняющих малые полости в кристаллических решетках гидратной структуры КС-II;

- (2.3.4) равно числу компонентов $k_{б.п. II}$, заполняющих большие полости в кристаллических решетках гидратной структуры КС-II.

Содержание воды в кристаллических решетках гидратных структур КС-I и КС-II учитывается гидратными числами n_I и n_{II} :

$$n_I = \frac{m_{L_I} + m_{V_I}}{l_{м.п. I} \cdot \sum_{i=1}^{k_{м.п. I}} \theta_{м.п. I i} + l_{б.п. I} \cdot \sum_{i=1}^{k_{б.п. I}} \theta_{б.п. I i}}, \quad (2.3.5)$$

$$n_{II} = \frac{m_{L_{II}} + m_{V_{II}}}{l_{м.п. II} \cdot \sum_{i=1}^{k_{м.п. II}} \theta_{м.п. II i} + l_{б.п. II} \cdot \sum_{i=1}^{k_{б.п. II}} \theta_{б.п. II i}}, \quad (2.3.6)$$

где m_{V_I} и $m_{V_{II}}$ – количество молекул воды, поглощенных полостями кристаллических решеток гидратных структур КС-I и КС-II:

$$m_{V_I} = l_{м.п. I} \cdot \frac{C_{м.п.в. I} \cdot f_\epsilon}{1 + \sum_{i=1}^{k_{м.п. I}} \theta_{м.п. I i} + C_{м.п.в. I} \cdot f_\epsilon} + l_{б.п. I} \cdot \frac{C_{б.п.в. I} \cdot f_\epsilon}{1 + \sum_{i=1}^{k_{б.п. I}} \theta_{б.п. I i} + C_{б.п.в. I} \cdot f_\epsilon} \quad (2.3.7)$$

$$m_{V_{II}} = l_{м.п. II} \cdot \frac{C_{м.п.в. II} \cdot f_\epsilon}{1 + \sum_{i=1}^{k_{м.п. II}} \theta_{м.п. II i} + C_{м.п.в. II} \cdot f_\epsilon} + l_{б.п. II} \cdot \frac{C_{б.п.в. II} \cdot f_\epsilon}{1 + \sum_{i=1}^{k_{б.п. II}} \theta_{б.п. II i} + C_{б.п.в. II} \cdot f_\epsilon} \quad (2.3.8)$$

где, аналогично п. 2.2, f_ϵ – фугитивность поглощаемого водяного пара, Па; $C_{м.п.в. I, II}$, $C_{б.п.в. I, II}$ – константы Ленгмюра водяного пара структур КС-I и КС-II, Па⁻¹.

Количество молекул i -го компонента гидратообразователя m_{G_i} и $m_{G_{II i}}$, поглощенных полостями кристаллических решеток гидратных структур КС-I и КС-II:

$$m_{G_i} = l_{м.п. I} \cdot \theta_{м.п. I i} + l_{б.п. I} \cdot \theta_{б.п. I i}, \quad (2.3.9)$$

$$m_{G_{II}i} = l_{\text{м.п. II}} \cdot \theta_{\text{м.п. II}i} + l_{\text{б.п. II}} \cdot \theta_{\text{б.п. II}i}. \quad (2.3.10)$$

Число уравнений (2.3.9):

$$k_I = k_{\text{м.п. I}} + k_{\text{б.п. I}}. \quad (2.3.11)$$

Число уравнений (2.3.10):

$$k_{II} = k_{\text{м.п. II}} + k_{\text{б.п. II}}. \quad (2.3.12)$$

Молярные массы гидратов структур КС-I и КС-II, кг/моль:

$$M_I = \frac{M_L \cdot (m_{L_I} + m_{V_I}) + \sum_{i=1}^{k_I} m_{G_{Ii}} \cdot M_{G_i}}{m_{L_I} + l_{\text{м.п. I}} + l_{\text{б.п. I}}}, \quad (2.3.13)$$

$$M_{II} = \frac{M_L \cdot (m_{L_{II}} + m_{V_{II}}) + \sum_{i=1}^{k_{II}} m_{G_{IIi}} \cdot M_{G_i}}{m_{L_{II}} + l_{\text{м.п. II}} + l_{\text{б.п. II}}}, \quad (2.3.14)$$

где M_L – молярная масса воды ($18,01528 \cdot 10^{-3}$ кг/моль); M_{G_i} – молярная масса i -го компонента газа, кг/моль.

В рамках предлагаемого подхода многокомпонентная гидратная система может рассматриваться как смесь кристаллических каркасов КС-I и КС-II, формирующихся одновременно с весовыми коэффициентами, определяемыми составом и степенью заполнения полостей. В этом случае результирующие молярные и плотностные характеристики рассчитываются как усредненные по долям соответствующих структур.

Молярная масса образующегося гидрата, кг/моль:

$$M = \frac{M_I^2 + M_{II}^2}{M_I + M_{II}}, \quad (2.3.15)$$

Плотности гидратов структур КС-I и КС-II, кг/м³:

$$\rho_I = \frac{M_L \cdot (m_{L_I} + m_{V_I}) + \sum_{i=1}^{k_I} m_{G_{Ii}} \cdot M_{G_i}}{N \cdot h_I^3}, \quad (2.3.16)$$

$$\rho_{II} = \frac{M_L \cdot (m_{L_{II}} + m_{V_{II}}) + \sum_{i=1}^{k_{II}} m_{G_{IIi}} \cdot M_{G_i}}{N \cdot h_{II}^3}, \quad (2.3.17)$$

где $h_{I,II}$ – характерный размер ячеек кристаллических решеток гидратов в зависимости от суммы вкладов, пропорциональных температуре системы T^n с показателем степени $n = 0, 1, 2$, и типа гидратообразователя:

$$h_{I,II} = \sum_{i=1}^{k_{I,II}} (X_i \cdot h_{0I,II_i} + X_i \cdot h_{1I,II_i} \cdot T + X_i \cdot h_{2I,II_i} \cdot T^2), \quad (2.3.18)$$

где X_i – массовая доля гидратообразователя в структуре гидрата; h_{0I,II_i} , h_{1I,II_i} и h_{2I,II_i} – коэффициенты для гидратообразующих компонентов (см. табл. 2.2.1).

Плотность образующегося гидрата, кг/м³:

$$\rho = \frac{M_I \cdot \rho_I + M_{II} \cdot \rho_{II}}{M_I + M_{II}}. \quad (2.3.19)$$

Число молей гидрата, моль/м³:

$$v = \frac{\rho}{M}. \quad (2.3.20)$$

Число молей воды в гидратах структур КС-I, КС-II, моль/м³:

$$v_{L_I} = \frac{\rho_I}{M_I} \cdot \left(\frac{n_I}{n_I + 1} \right), \quad (2.3.21)$$

$$v_{L_{II}} = \frac{\rho_{II}}{M_{II}} \cdot \left(\frac{n_{II}}{n_{II} + 1} \right), \quad (2.3.22)$$

Число молей воды в гидрате, моль/м³:

$$v_L = v_{L_I} + v_{L_{II}}, \quad (2.3.23)$$

Число молей газа в гидрате, моль/м³:

$$v_G = v - v_L. \quad (2.3.24)$$

Расчет молекулярных параметров многокомпонентных гидратообразователей выполняется в порядке, определенном блок-схемой, представленной на рис. 2.3.1.

Сначала из всего состава исходной многокомпонентной гидратообразующей смеси определяется количество гидратообразующих компонентов, заполняющих малые $k_{m.n.I,II}$ и большие $k_{б.n.I,II}$ полости кристаллических решеток гидратных структур КС-I и КС-II. Затем рассчитывается суммарное количество компонентов k_I , k_{II} , соответственно, по (2.3.11) и (2.3.12) в полостях структур КС-I и КС-II.

Далее определение молекулярных параметров выполняется по формулам в порядке по блок-схеме, рис. 2.3.1.

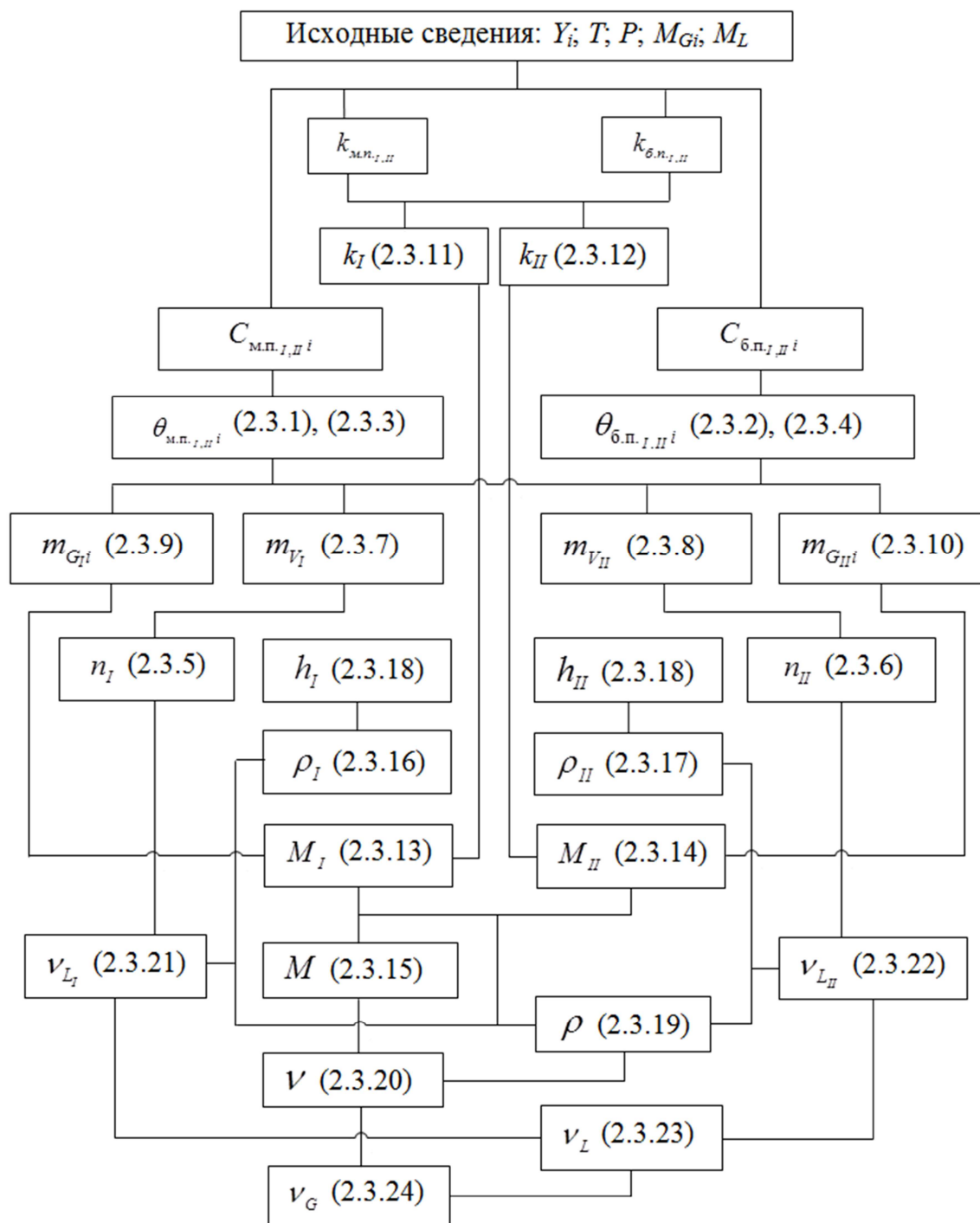


Рисунок 2.3.1 – Блок-схема определения молекулярных параметров гидратов многокомпонентных гидратообразователей

2.3.2 Определение энергетических параметров гидратов

Полная тепловая энергия, выделяемая при образовании гидратов многокомпонентного гидратообразователя, кДж/моль:

$$\Delta H = Q_s + E_h, \quad (2.3.25)$$

где Q_s – суммарная энергия, выделяемая при поглощении гидратообразующих компонентов и паров воды полостями структур КС-I и КС-II, кДж/моль; E_h – энергия, образования кристаллической решетки гидратов структур КС-I и КС-II, кДж/моль.

Суммарная энергия, выделяемая при поглощении гидратообразователей и паров воды полостями структур КС-I и КС-II, кДж/моль:

$$Q_s = Q_{sI} + Q_{sII}, \quad (2.3.26)$$

где тепловые энергии, кДж/моль, выделяемые при поглощении гидратообразующих компонентов и паров воды полостями гидратных структур КС-I и КС-II:

$$Q_{sI,II} = \frac{m_{V_{I,II}} \cdot r_L + \sum_{i=1}^{k_{I,II}} m_{G_i} \cdot r_{G_i}}{l_{\text{м.п.},I,II} + l_{\text{б.п.},I,II}}. \quad (2.3.27)$$

Энергия образования кристаллической решетки гидратов структур КС-I и КС-II, кДж/моль:

$$E_h = H_{\text{ice}} \cdot (n_I + n_{II}) + E_{\text{ice-h}_I} - E_{\text{ice-h}_{II}}, \quad (2.3.28)$$

где H_{ice} – энергия кристаллизации жидкой воды (2.2.28), в случае образования гидрата изо льда принимается равной нулю; $E_{\text{ice-h}_I}$ – экзотермическая энергии трансформации льда в гидратную кристаллическую решетку структуры КС-I, кДж/моль; $E_{\text{ice-h}_{II}}$ – эндотермическая энергия трансформации льда в гидратную кристаллическую решетку структуры КС-II, кДж/моль:

$$\left| E_{\text{ice-h}_{I,II}} \right| \approx k_{I,II} \cdot \frac{H_{\text{ice}}}{n_{I,II}}. \quad (2.3.29)$$

Расчет энергетических параметров образующихся гидратов выполняется в порядке, определенном блок-схемой, представленной на рис. 2.3.2.

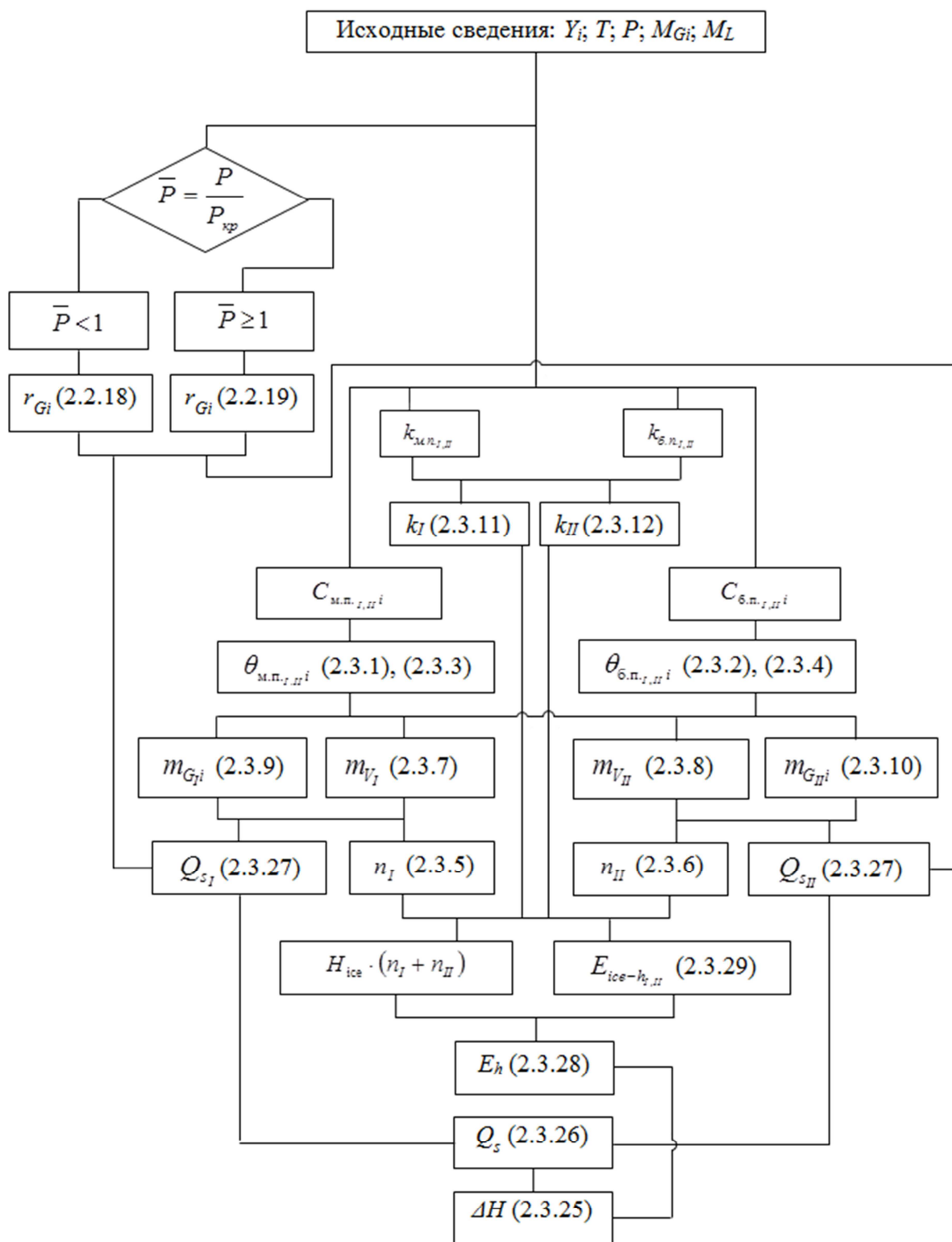


Рисунок 2.3.2 – Блок-схема расчета энергетических параметров многокомпонентных гидратообразователей

2.3.3 Верификация метода определения параметров гидратов многокомпонентных гидратообразователей

Расчитанные величины гидратного числа, плотности и теплоты гидратообразования из воды и льда сопоставлялись с экспериментальными. Сравнение выполнялось для ряда бинарных гидратообразующих систем в области термобарических условий, при которых все компоненты переходят в гидратное состояние. Для систем с большим числом компонентов данных по составам гидратных фаз не выявлено. Сопоставление рассчитанных величин параметров гидратообразования с экспериментальными данными представлено в табл. 2.3.1, 2.3.2.

Таблица 2.3.1 – Сравнение величины молекулярных параметров гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путем

Гидратообразующая смесь	Термобарические условия	Параметр	Расчетные величины	Экспериментальные величины	Источник	Расхождение
98,8% CH ₄ + 1,2 % C ₂ H ₆ КС-II	$P = 7,03$ МПа; $T = 282,99$ К (газ – вода)	n	6,07	6,09	[190]	0,3 %
98,8% CH ₄ + 1,2 % C ₂ H ₆ КС-II	$P = 0,1013$ МПа; $T = 224,66$ К (газ – лед)	ρ , кг/м ³	952,4	942,0	[190]	1,1 %
65 % CH ₄ + 35 % C ₂ H ₆ КС-I	$P = 0,1013$ МПа; $T = 201,61$ К (газ – лед)	ρ , кг/м ³	978,1	968,4	[190]	1,0 %
95,6 % CO ₂ + 4,4 % C ₃ H ₈	$P = 1,64$ МПа; $T = 274,95$ К (газ – вода)	n	6,33	6,40	[191]	1,1 %
81 % C ₂ H ₆ + 19 % C ₃ H ₈	$P = 0,49$ МПа; $T = 274,2$ К (газ – вода)	n	8,13	8,20	[192]	0,9 %

Таблица 2.3.2 – Сравнение величины энергетических параметров гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путем

Гидратообразующая смесь	Термобарические условия	Источник	Экспериментальные величины	Расчетные величины	Расхождение, %
98,8% CH ₄ + 1,2 % C ₂ H ₆	$P = 7,03 \text{ МПа};$ $T = 282,99 \text{ К}$	[190]	66,47	66,81	0,5
98,8% CH ₄ + 1,2 % C ₂ H ₆	$P = 0,1013 \text{ МПа};$ $T = 224,66 \text{ К}$	[190]	22,14	22,12	0,0
65 % CH ₄ + 35 % C ₂ H ₆	$P = 0,1013 \text{ МПа};$ $T = 201,61 \text{ К}$	[190]	24,45	23,97	2,0
95 % CH ₄ + 5 % CO ₂	$P = 0,1013 \text{ МПа};$ $T = 205,20 \text{ К}$	[193]	17,30	18,13	4,7
	$P = 0,1013 \text{ МПа};$ $T = 205,20 \text{ К}$		53,40	55,55	3,9
90 % CH ₄ + 10 % CO ₂	$P = 0,1013 \text{ МПа};$ $T = 208,01 \text{ К}$	[193]	16,90	17,24	2,0
	$P = 0,1013 \text{ МПа};$ $T = 208,01 \text{ К}$		53,00	54,37	2,5
94,4 % CO ₂ + 5,6 % C ₃ H ₁₀	$P = 0,5 \text{ МПа};$ $T = 285,10 \text{ К}$	[194]	68,30	70,17	2,7

Их расхождения находятся в диапазоне от 0 до 4,7 % и в среднем составляют 1,7 %. Такая согласованность предложенного подхода с экспериментальными данными позволяет утверждать, что предложенное в работе математическое описание обладает достаточной степенью достоверности и сделать вывод о высокой степени согласованности результатов, полученных с использованием предлагаемой методики.

Выводы по Главе II

1. Разработанная модель основана на представлении о подобии гидратообразования процессу поглощения молекул льдоподобными ассоциатами молекул воды, а также на предположении о дискретной локализации молекул-гостей в полостях формирующейся водородносвязанной матрицы. Для описания степеней заполнения полостей при этом используется ленгмюровское приближение.

2. Такой подход позволил построить расчетную схему, согласующуюся с экспериментальными данными (расхождения не превышают 2 %) по молекулярным и энергетическим параметрам.

3. В рамках этой схемы реализуется следующая последовательность описания: молекулярные взаимодействия – степени заполнения полостей – гидратное число – плотность и молярная масса – энергетический баланс – параметр энергетического подобия.

4. Такой подход обеспечивает согласование микро- и макроуровней описания процесса гидратообразования. Разработанная модель применима для описания гидратных структур КС-I и КС-II в области термобарических условий, в которых сохраняются принятые допущения об однократном заполнении полостей и отсутствии существенных кооперативных взаимодействий между соседствующими заполненными полостями. Численные расчеты выполнены в широком диапазоне температур и давлений, определяемых рассматриваемыми зависимостями.

Для определения молекулярных и энергетических параметров необходимы равновесные термобарические параметры фазовых состояний гидратообразующих систем, метод определения которых рассматривается далее в Главе III.

ГЛАВА III. МОДЕЛИ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ГИДРАТООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ РАВНОВЕСНЫХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

3.1 Модели фазовых состояний гидратообразующей системы

3.1.1 Модель фазовых состояний гидратообразующей системы индивидуальный гидратообразователь – вода

На основе обобщения и обработки массива экспериментальных сведений об образовании гидратов индивидуальных гидратообразователей автором было выявлено [195-201], что линия равновесия (рис. 3.1.1) и ее текущие координаты (P_i , Па), (T_i , К):

- в первом диапазоне по степенной зависимости вида

$$T_1 = a \cdot P_1^b \quad (3.1.1)$$

- во втором диапазоне по логарифмической зависимости вида

$$T_2 = c \cdot \ln P_2 + d \quad (3.1.2)$$

- в третьем диапазоне по полиномиальной зависимости вида

$$T_3 = A + B \cdot P_3 + \Gamma \cdot P_3^2 \quad (3.1.3)$$

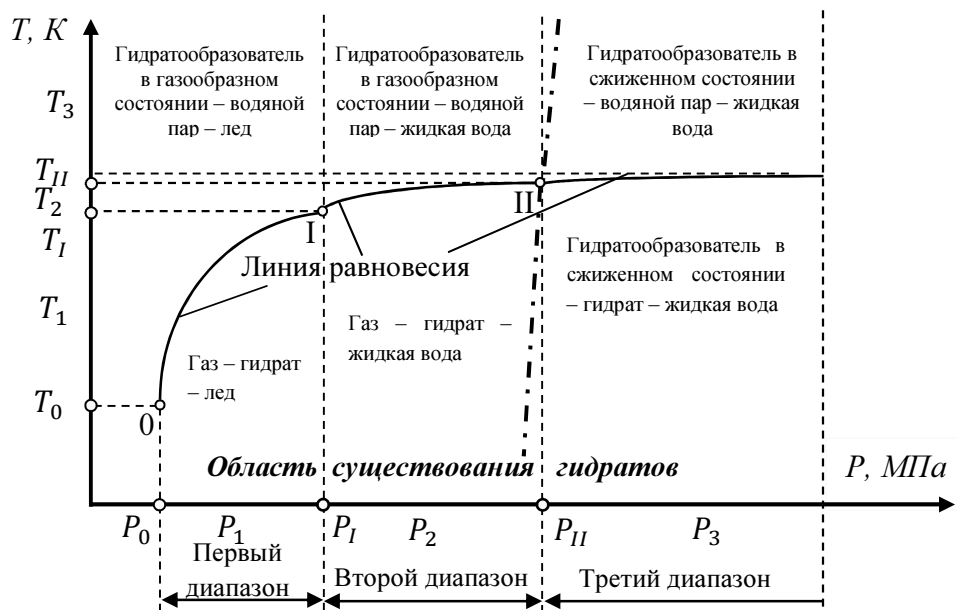


Рисунок 3.1.1 – Схема условий образования, существования и диссоциации газовых гидратов (обозначения по тексту)

Равновесная линия, помимо квадрупольной точки I, ограничена точками: 0 с координатами $(P_0; T_0)$ и квадрупольной точкой II с координатами $(T_{II}$ и $P_{II})$.

Нижняя область, условно обозначенная точкой 0, соответствует предельной низкотемпературной области существования гидратов и используется как феноменологическая граница применимости первого диапазона, не являясь при этом инвариантной квадрупольной точкой в строгом термодинамическом смысле.

Если температура системы $T_l \leq T_l$, то гидраты образуются из газовой или сверхкритической флюидной фазы гидратообразователя, водяного пара и твердой фазы воды (льда). Равновесная линия на схеме, принадлежащая первому диапазону, разграничивает условия образования или диссоциации гидратов из указанных фаз.

Если температура системы $T_l > T_l$, то гидраты образуются из газовой или сверхкритической флюидной фазы гидратообразователя, водяного пара и жидкой фазы воды. Равновесная линия на схеме, принадлежащая второму диапазону, разграничивает условия образования или диссоциации гидратов в этой системе.

Верхняя квадрупольная точка II связана с появлением в системе жидкой (конденсированной) фазы гидратообразователя и соответствует переходу к области, в которой существенную роль начинает играть плотная флюидная фаза гостя. Штрихпуктирная линия на рис. 3.1.1 соответствует границе перехода к третьему диапазону, связанному с жидкой фазой гидратообразователя.

Разделение равновесной линии на три диапазона имеет ясную физическую основу в рамках предположения сохранения кубической структуры гидрата и отсутствия реконструкции каркаса. Вблизи квадрупольной точки I доминируют эффекты структурного перестроения льдоподобных ассоциатов, и наблюдается выраженное нелинейное изменение равновесной температуры. Между квадрупольными точками I и II система находится в устойчивом состоянии, структура полостей меняется слабо, а равновесие определяется, главным образом, энергетикой поглощения гостей и их молекулярными характеристиками, включая молярную поляризуемость. В области выше квадрупольной точки II изменяется характер межмолекулярных взаимодействий и наблюдается переход к иному типу зависимости с тенденцией к асимптотическому поведению.

Такое разделение диапазонов согласуется с молекулярными механизмами образования и диссоциации гидратной решетки, рассмотренными в Главе II.

Границы диапазонов I–II–III могут быть интерпретированы как области изменения кривизны функции $T(P)$, что качественно отражает изменение относительных вкладов энтальпийного и объемного факторов в интегральной форме уравнения Клапейрона. В настоящей работе данное соотношение используется как физическая интерпретация выбора различных аппроксимационных форм зависимости.

В диапазоне I доминирует энтальпийный вклад перестроения водородной сети воды, в диапазоне II вклад изменение объема стабилизируется, в диапазоне III существенным становится нелинейное изменение объема от давления, что обосновывает использование полиномиальной аппроксимации.

Автором получены значения коэффициентов a, b, c, d, A, B, Γ для 21 индивидуального гидратообразователя, которые приведены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1 – Численные значения коэффициентов в уравнении

Гидратообразователь	a	b	c	d	A	B	Γ	$\alpha, \text{Å}^3$
Азот	177,03	0,1612	10,8430	242,36	-	-	-	1,740
Аргон	202,61	0,1376	8,5959	254,47	-	-	-	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
Монооксид 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>ц</i> -пентан	273,53	0,0003	2,3501	286,06	282,27	5,6265	-0,7791	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>ц</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

Представленный набор коэффициентов не является формальным подбором эмпирических параметров – они отражают структурно-энергетические особенности гидратной системы, учитывают молекулярные параметры гидратообразователя и различие режимов фазового равновесия в разных диапазонах условий.

Для углубления физической интерпретации эмпирических коэффициентов и количественной оценки связи регрессионных коэффициентов с молекулярными параметрами выполнен корреляционный анализ по 21 гидратообразователю, для которых известны поляризуемость α , критические параметры, молекулярная масса и размер молекулы и были получены коэффициенты (a , b , c , d). На полной выборке установлены статистически значимые зависимости: $d-T_c$ ($r = 0,865$, $p < 10^{-8}$), $c-\alpha$ ($r = -0,850$, $p < 10^{-5}$), $a-T_c$ ($r = 0,717$, $p < 10^{-3}$), $d-P_c$ ($r = 0,690$, $p < 10^{-3}$), $c-T_c$ ($r = -0,666$, $p < 10^{-3}$), а также c -размер и $b-T_c$.

Результаты обработки показали статистически значимую связь коэффициентов с молярной поляризуемостью и критическими параметрами гидратообразователей. Это подтверждает предположение о том, что указанные молекулярные характеристики вносят существенный вклад в формирование энергетической стабилизации поглощенных молекул в гидратных полостях. Поэтому они могут использоваться не только для последующей интерпретации (раздел 3.4), но и для физически обоснованной интерполяции коэффициентов в пределах рассмотренного класса систем. В этом смысле предложенная модель имеет не только описательный, но и интерпретационный характер.

Следовательно, коэффициенты уравнений не являются исключительно регрессионными величинами, а отражают реальные физические факторы стабилизации гидратной структуры: молярную поляризуемость и эффективный размер молекулы и особенности заполнения полостей.

Коэффициент a рассматривается как интегральная характеристика структурной совместимости молекулы-гостя с полостями гидратной решетки и, в этом смысле, как параметр, связанный с исходным уровнем устойчивости гидратной структуры. Величина коэффициента a увеличивается с ростом эффективного раз-

мера и молярной поляризуемости поглощенной молекулы, что хорошо согласуется с общей тенденцией заполнения полостей различного размера:

- для молекул, стабилизирующих структуры КС-II (например, пропан, изобутан), характерны значения более 310;
- для типичных гидратообразователей структуры КС-I (метан, этан, изобутан), величины находятся в интервале 250–290;
- для слабых гидратообразователей (азот, кислород, аргон) преимущественно стабилизирующих малые полости, характерны значения меньше 210.

Тем самым, коэффициент a не сводится к формальному параметру аппроксимации, а может быть интерпретирован как обобщенная мера соответствия поглощенной молекулы геометрии и энергетике полостей гидратной решетки.

Коэффициент b связан с чувствительностью равновесной температуры к давлению в области насыщения. Низкие значения b наблюдаются у гидратов с высокой устойчивостью, когда дополнительное давление слабо влияет на свободную энергию образования. Имеется тенденция уменьшения b при увеличении поляризуемости: чем она выше, тем меньше прирост свободной энергии при увеличении давления.

Коэффициенты c и d описывают изменение наклона равновесной линии в диапазоне II: параметр c отражает ограниченность доступных конфигураций гидратной структуры при росте давления, параметр d связан с энтальпийной составляющей формирования каркаса и растет с увеличением размера поглощенной молекулы.

Итак, коэффициенты a , b , c , d относятся, прежде всего, к тем свойствам системы, которые определяются строением самой структуры и характером взаимодействия поглощенной молекулы с полостями кристаллической решетки.

Коэффициенты A , B , Γ описывают особенности фазового состояния гидратообразователя, а также отклонение его поведения от простых сферических неполярных молекул. Они характерны для гидратообразователей, которым свойственен третий диапазон на рис. 3.1.1. Как правило, это вещества, для которых существенными являются дипольный момент, квадрупольные эффекты, либо несферичность молекулы-гостя.

При этом параметр A характеризует изменение глубины потенциальной ямы в области повышенных давлений, параметр B учитывает вклады индукционных и дисперсионных взаимодействий и потому оказывается чувствительным к молярной поляризуемости, а параметр G отражает нелинейность сжимаемости и влияние близости к области конденсации или сжижения гидратообразователя.

Кроме того, знак и величина параметра B согласуются с электрическими свойствами молекул и характером межмолекулярного взаимодействия в системе.

Наиболее отчетливо связь коэффициентов A , B , G проявляется при сопоставлении с молярной поляризуемостью и эффективным размером молекулы, что дополнительно подтверждает их физическую содержательность.

Для термобарических условий, соответствующих появлению конденсированной фазы гидратообразователя, а также около- и сверхкритическим состояниям (штрихпунктирная линия на рис. 3.1.1), изменяются фугитивность, плотность флюидной фазы и вклад теплоты поглощения молекул. По этой причине коэффициенты, относящиеся к диапазону повышенных давлений, вводятся со «звездочкой», как A^* , B^* , G^* и определяются отдельно (табл. 3.1.2).

Таблица 3.1.2 – Численные значения коэффициентов в уравнении (3.1.3) для определения условий конденсации на границе критических условий

Гидратообразователь	A^*	B^*	G^*
Диоксид углерода	221,49	18,5880	-1,0795
Пропан	272,83	1,4646	-0,0716
Изобутан	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

3.1.2 Модель равновесных термобарических условий системы многокомпонентный гидратообразователь – вода

Для описания равновесных условий образования гидратов в многокомпонентных системах возможно эмпирическое правило смешения, основанное на представлении равновесной температуры гидратообразования как функции парци-

ального вклада отдельных компонентов. Данный подход не является прямым следствием классических законов Дальтона и Рауля, а представляет собой аппроксимационную модель, калиброванную по экспериментальным данным и согласованную с принципом энергетического подобия. Тогда равновесная температура образования гидратов многокомпонентных смесей определяется с учетом доли X_i компонента в структуре из выражений:

- для первого диапазона

$$T_1 = \sum_{i=1}^k X_i \cdot T_{i_1}, \quad (3.1.4)$$

- для второго диапазона

$$T_2 = \sum_{i=1}^k X_i \cdot T_{i_2}, \quad (3.1.5)$$

- для третьего диапазона

$$T_3 = \sum_{i=1}^k X_i \cdot T_{i_3}. \quad (3.1.6)$$

В связи с тем, что при давлении P температура кристаллизации воды в атмосфере индивидуальных гидратообразователей различна, квадрупольная точка I имеет координаты, изменяющиеся в зависимости от условий системы, поэтому равновесные термические координаты некоторых газов могут принадлежать первому или второму диапазону.

Когда в многокомпонентной смеси некоторые компоненты могут относиться к первому, другие – ко второму, а третьи – к третьему диапазонам, термические условия могут быть найдены по формуле:

$$T = T_1 + T_2 + T_3. \quad (3.1.7)$$

Здесь T_1, T_2, T_3 представляют собой не абсолютные температуры трех независимых состояний, а частичные взвешенные вклады компонентов, принадлежащих соответственно первому, второму и третьему диапазонам.

Следует отметить, что выражения (3.1.4)–(3.1.7) представляют собой полуэмпирическое правило смешения, применимое в диапазонах условий, где сохраняется структурная идентичность гидратной фазы и отсутствуют выраженные азеотропные эффекты, особенности которых рассмотрены в разделе 3.5.

3.2 Метод определения термобарических параметров равновесных фазовых состояний гидратообразующей системы

3.2.1 Определение равновесных параметров системы индивидуальный гидратообразователь – вода

Исходными данными являются:

- тип гидратообразователя;
- температура системы (T_0 , К).

Использовались справочные данные, приведенные в табл. 3.2.1.

Таблица 3.2.1 – Данные по некоторым гидратообразователям

Гидрато-образователь	Мол. масса, г/моль	Размер молекулы, Å	Поляризуемость, Å ³	Хар-ая структура	Квадруп. точка I: Т, К; Р, МПа	Квадруп. точка II: Т, К; Р, МПа	Критические условия: Т, К; Р, МПа
Водород	2,016	2,72	0,790	КС-II	263,9; 105,00	-	33,2; 1,30
Азот	28,015	4,10	1,740	КС-II	271,9; 14,34	-	126,2; 3,40
Кислород	32,000	4,20	1,580	КС-II	272,1; 10,92	-	154,58; 4,88
Аргон	39,948	3,80	1,641	КС-II	272,2; 8,27	-	151,0; 4,70
Криптон	83,798	4,00	2,484	КС-II	273,1; 1,43	-	209,4; 5,50
Ксенон	131,293	4,58	4,044	КС-I	273,1; 0,15	350,4; 605,0*	289,7; 5,84
Монооксид углерода	28,01	4,20	2,200	КС-I	271,8; 13,61	-	132,9; 3,50
Оксид азота	30,01	4,20	1,560	КС-I	273,1; 0,97	285,1; 4,13	309,6; 7,26
Диоксид углерода	44,010	5,12	2,507	КС-I	272,9; 1,24	283,0; 4,49	304,3; 7,38
Диоксид серы	64,054	3,40	2,900	КС-I	270,5; 0,03	285,2; 0,24	430,7; 7,88
Сероводород	34,082	4,58	2,970	КС-I	272,7; 0,09	302,6; 2,27	373,6; 9,01
Хлор	70,914	5,44	2,180	КС-I	272,9; 0,03	301,4; 0,84	417,2; 7,60
Метан	16,043	4,36	2,600	КС-I	272,9; 2,56	-	190,5; 4,60
Этан	30,070	5,50	4,450	КС-I	273,1; 0,49	287,75; 3,39	305,3; 4,9
Пропан	44,094	6,28	6,200	КС-II	273,1; 0,18	274,1; 0,59	369,8; 4,30
Циклопропан	42,080	5,80	4,220	КС-I / КС-II	273,1; 0,06	289,4; 0,57	398,0; 5,54
Изобутан	58,124	6,50	9,000	КС-II	273,2; 0,12	275,1; 0,17	408,1; 3,70
Ацетилен	26,038	5,73	3,300	КС-I	273,1; 0,58	288,1; 3,30	308,33; 6,19
Этилен	28,054	5,50	4,300	КС-I	273,1; 0,54	-	282,2; 4,21
Пропилен	42,081	4,50	6,000	КС-II	273,0; 0,46	278,8; 0,55	365,2; 4,60
Циклопентан	70,133	6,71	9,500	КС-II	273,1; 0,01	280,2; 0,02	511,7; 4,51

*Предположительная точка

Алгоритм расчета

Определяются по справочным данным или экспериментально величины давления P_i образования гидрата при температуре кристаллизации воды для данного компонента.

Определяются барические диапазоны, в которые входит величина давления индивидуального компонента смеси.

Отнесение точки к диапазонам I–III выполняется не по критическому давлению как универсальной границе, а по положению относительно характерных областей фазовой диаграммы. Для индивидуальных гидратообразователей используется следующий критерий: при $P \leq P_I$ применяется зависимость (3.1.1); при $P_I < P < P_{II}$ – зависимость (3.1.2); при наличии третьей ветви равновесной линии и $P \geq P_{II}$ – зависимость (3.1.3). Критические параметры T_K , P_K используются как справочные характеристики.

Далее рассчитывают равновесную температуру образования гидратов в первом, втором или третьем барических диапазонах, соответственно, по формулам (3.1.1) – (3.1.3).

3.2.2 Определение равновесных параметров образования (диссоциации) гидратов в системе многокомпонентный гидратообразователь – вода

Исходными данными для расчета являются:

- давление системы – P , Па;
- состав исходной многокомпонентной смеси:

$$\sum_{i=1}^m Y_{i_0} = 1,$$

где Y_{i_0} – мольная доля компонента газовой смеси; m – общее количество компонентов в исходной смеси.

Алгоритм расчета

Определяется суммарная мольная доля компонентов, не образующих гидраты:

$$Y_{ah} = \sum_{i=1}^l Y_{i_{ah}}, \quad (3.2.1)$$

где $Y_{i_{ah}}$ – мольная доля компонента, не образующего гидрат; l – количество компонентов, не образующих гидраты.

Определяется суммарная мольная доля гидратообразующих компонентов:

$$Y_h = 1 - Y_{ah}. \quad (3.2.2)$$

Рассчитывается мольная доля каждого гидратообразующего компонента:

$$Y_i = \frac{Y_{i_0}}{Y_h}. \quad (3.2.3)$$

В формулах (3.1.4)–(3.1.7) X_i понимаются как нормированные доли гидратообразующих компонентов, участвующих в формировании равновесной температуры смеси. На этапе алгоритмического расчета эти величины определяются через исходные мольные доли гидратообразующей смеси Y_{i_0} после исключения негидратообразующих компонентов. Распределение компонентов в гидрате и в окружающей среде описано далее в Главе IV.

После исключения негидратообразующих компонентов рассчитывают нормированные мольные доли гидратообразующих компонентов в смеси, используемые далее в полуэмпирическом правиле смешения.

Для каждого гидратообразующего компонента диапазон I, II или III определяется по характерным точкам P_{Ii} , P_{IIIi} и по наличию отдельной ветви, описываемой коэффициентами A_i , B_i , Γ_i . Если $P \leq P_{Ii}$, компонент относится к диапазону I; если $P_{Ii} < P < P_{IIIi}$, к диапазону II; если для данного компонента задана третья ветвь и $P \geq P_{IIIi}$, к диапазону III. Такой подход согласован с аппроксимационной природой модели и обеспечивает непротиворечивое описание систем с частично сжиженными или сверхкритическими компонентами.

Гидратообразующие компоненты могут принадлежать первому, второму или третьему диапазону, но может быть так, что часть компонентов смеси может относиться к первому диапазону, другая – ко второму, остальная – к третьему.

Далее рассчитывают равновесные температуры образования гидратов каждого компонента в первом, втором или третьем барических диапазонах, соответственно, по формулам (3.1.1) – (3.1.3).

Равновесная температура T_1 для многокомпонентной смеси, у которой все компоненты принадлежат к первому диапазону, рассчитывается по формуле (3.1.4). Равновесная температура T_2 для многокомпонентной смеси, у которой все компоненты принадлежат ко второму диапазону, рассчитывается по формуле (3.1.5). Равновесная температура T_3 для многокомпонентной смеси, у которой все компоненты принадлежат к третьему диапазону, рассчитывается по формуле (3.1.6). Равновесная температура многокомпонентной смеси, у которой часть компонентов относится к первому диапазону, другая – ко второму, а остальные – к третьему, рассчитывается по формуле (3.1.7).

3.3 Верификация модели и методов определения равновесных термобарических параметров образования гидратов

Верификация разработанных зависимостей проводилась путем сопоставления расчетных и экспериментальных равновесных параметров для индивидуальных и многокомпонентных систем в широком диапазоне давлений и температур. Основной метрикой верификации являлось относительное отклонение расчетной равновесной температуры от экспериментальной.

3.3.1 В системе индивидуальный газ – вода

Верификация выполнялась путем сравнения равновесных термобарических параметров, полученных расчетным путем и экспериментально, для гидратообразующих систем вода – индивидуальные гидратообразователи. Они представлены в виде графических зависимостей для гидратообразующих систем следующих индивидуальных гидратообразователей: метана (рис. 3.3.1), этана (рис. 3.3.2), пропана (рис. 3.3.3), изобутана (рис. 3.3.4), циклопропана (рис. 3.3.5), циклопентана (рис. 3.3.6), этилена (рис. 3.3.7), ацетилен (рис. 3.3.8), пропилен (рис. 3.3.9); монооксида углерода (рис. 3.3.10), диоксида углерода (рис. 3.3.11), сероводорода (рис. 3.3.12), диоксида серы (рис. 3.3.13), оксида азота (рис. 3.3.14), хлора (рис. 3.3.15), азота (рис. 3.3.16), кислорода (рис. 3.3.17), аргона (рис. 3.3.18), криптона

(рис. 3.3.19), ксенона (рис. 3.3.20) и водорода (3.3.21). Для особых случаев жидких гидратообразователей построены графики для пропана (3.3.22), изобутана (3.3.23), диоксида углерода (3.3.24), сероводорода (3.3.25), хлора (3.3.26) и ксенона (3.3.27).

На рисунках линией представлены расчетные величины, точками (синие ромбы – первого диапазона, красные квадраты – второго, зеленые треугольники – третьего, оранжевые круги – третьего для линии конденсации) – значения, полученные экспериментальным путем различными исследователями, ссылки на работы которых представлены в подрисуночных надписях. Фиолетовыми крестиками для некоторых гидратообразователей отмечены критические условия. Сравнивались расчетные и экспериментальные величины и находились их средние расхождения. Для каждого индивидуального газа эти расхождения также приведены в подрисуночных надписях и для каждого гидратообразователя приведены в подрисуночных подписях.

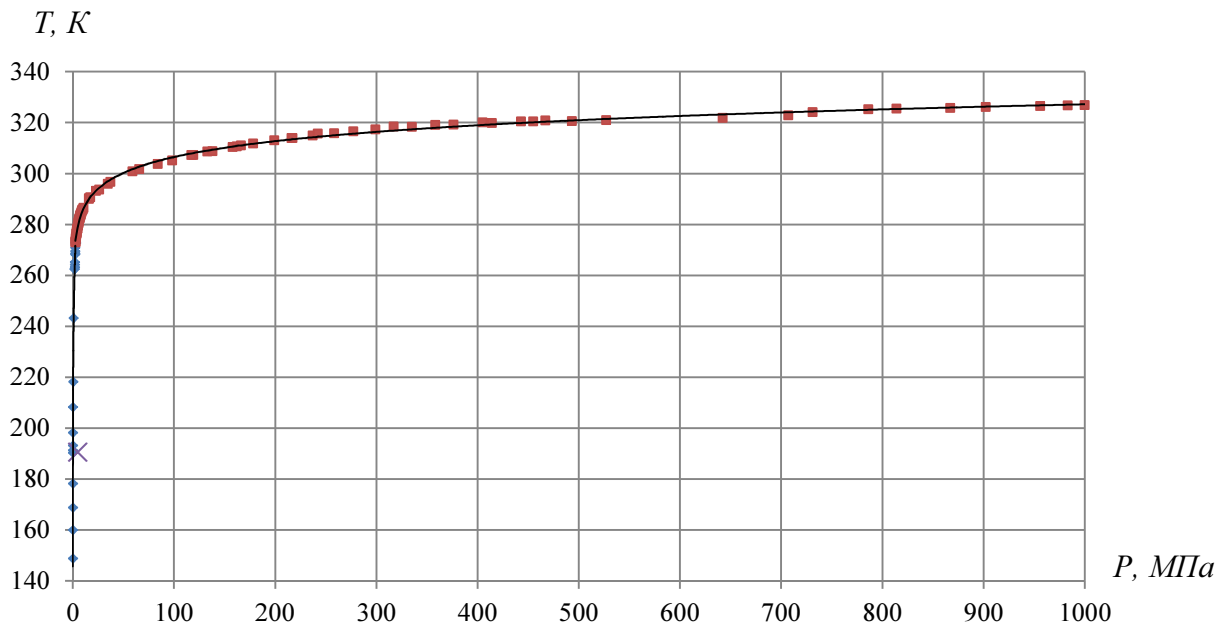


Рисунок 3.3.1 – График фазового равновесия гидрата метана

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 31, 96, 113, 158, 163, 164, 189, 202-224]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин составило в среднем 0,3 %.

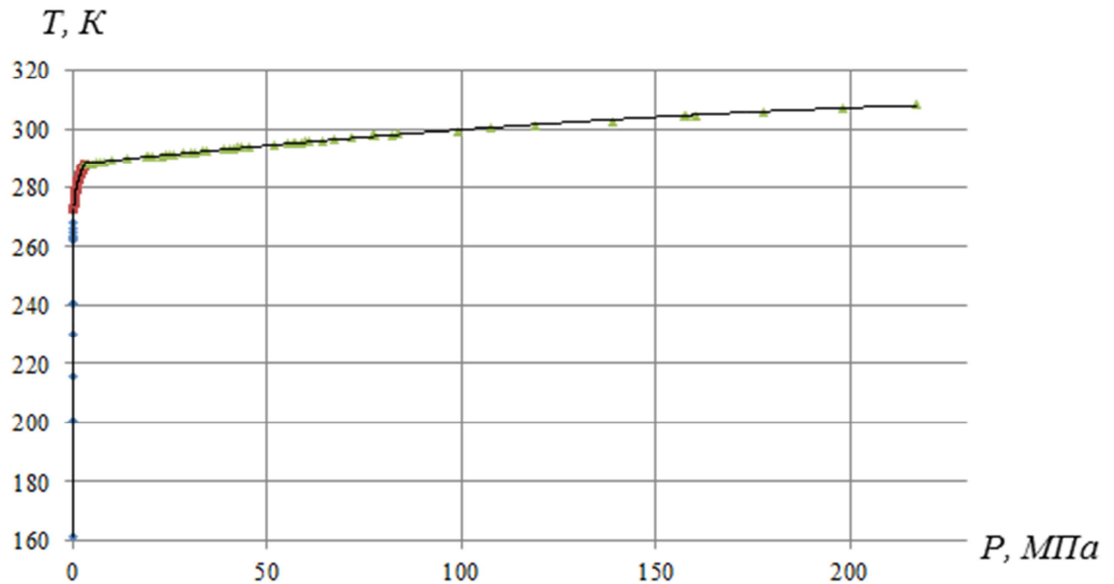


Рисунок 3.3.2 – График фазового равновесия гидрата этана

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 31, 66, 84, 113, 158, 181, 202, 210-212, 216, 221-226]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин в среднем не превышает для первого диапазона 0,21 %, для второго – 0,06 %, а для третьего – 0,06 %.

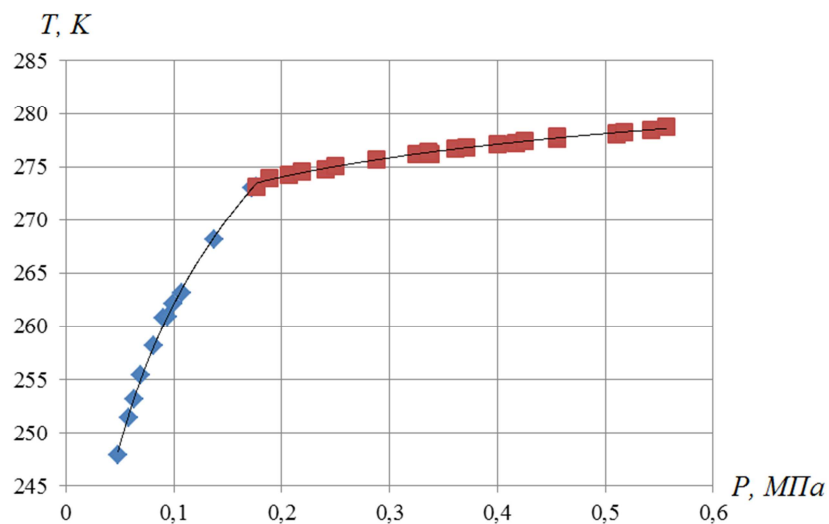


Рисунок 3.3.3 – График фазового равновесия гидрата пропана

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 31, 84, 192, 209, 212, 227-235]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,14 %, а для второго – 0,03 %.

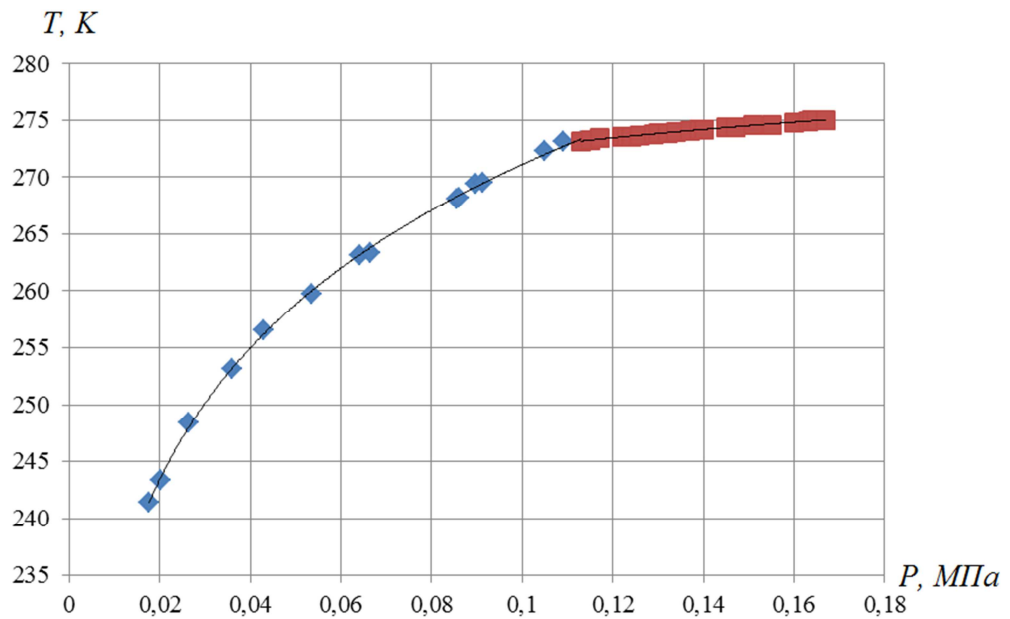


Рисунок 3.3.4 – График фазового равновесия гидрата изобутана

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 84, 167, 186, 209, 228, 236]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,08 %, а для второго – 0,01 %.

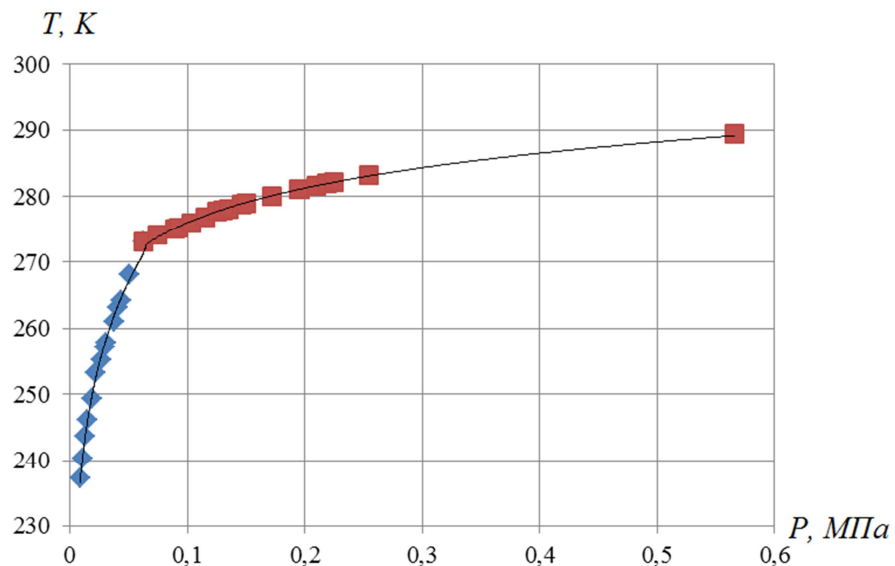


Рисунок 3.3.5 – График фазового равновесия гидрата циклопропана

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 84, 237]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,19 %, а для второго – 0,05 %.

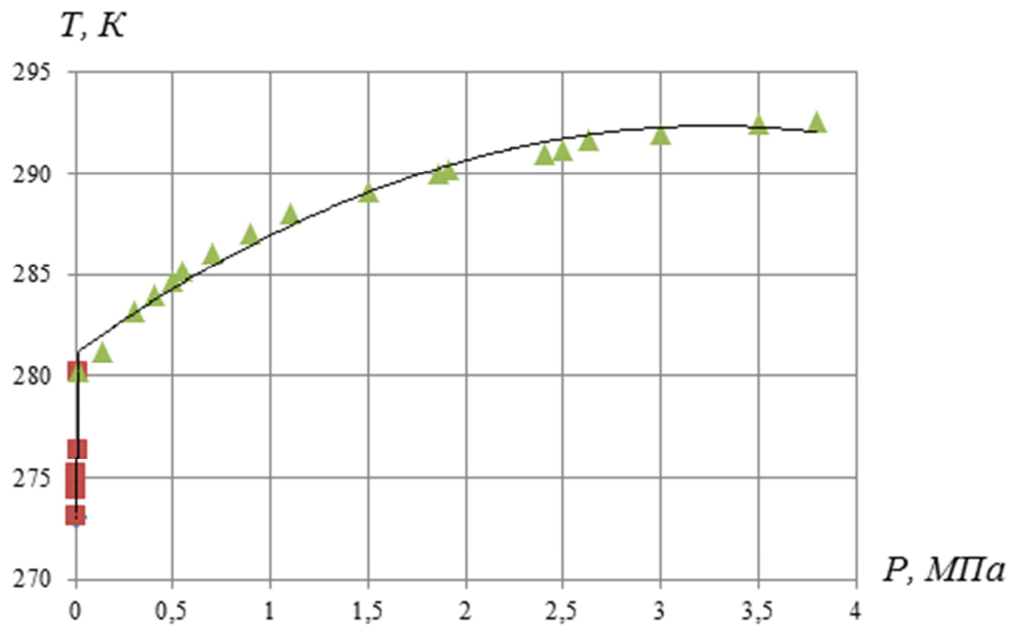


Рисунок 3.3.6 – График фазового равновесия гидрата циклопентана

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [194, 238-241]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин в среднем не превышает для первого и второго диапазона 0,01 %, а для третьего – 0,07 %.

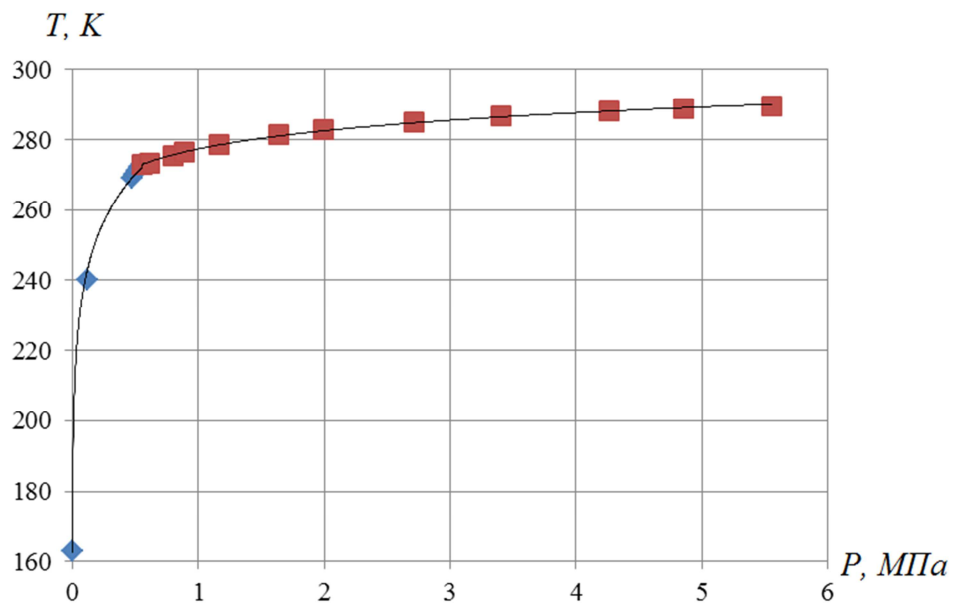


Рисунок 3.3.7 – График фазового равновесия гидрата этилена

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [66, 84, 181, 225]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,35 %, а для второго – 0,08 %.

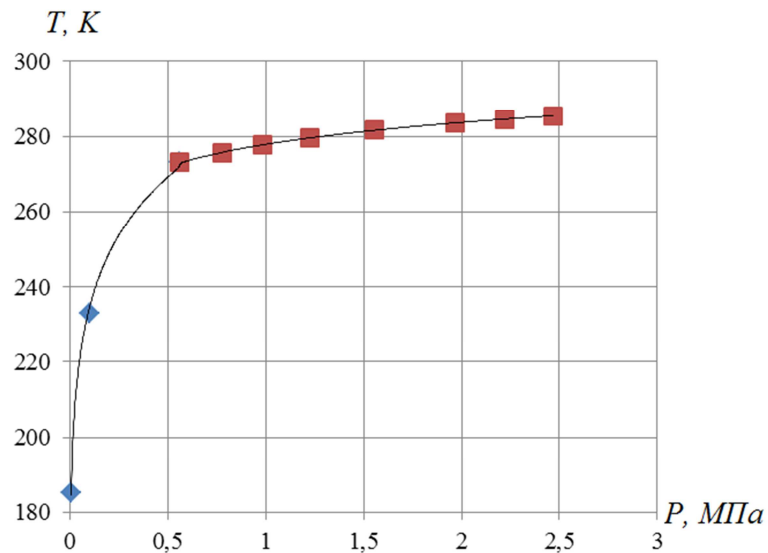


Рисунок 3.3.8 – График фазового равновесия гидрата ацетилена

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [66, 84, 232]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,54 %, а для второго – 0,04 %.

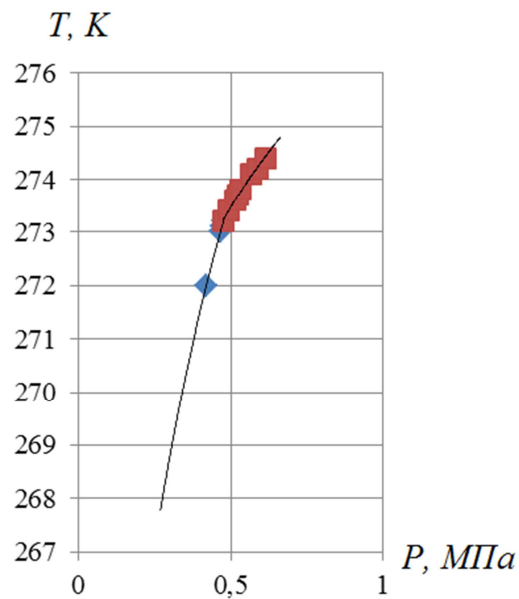


Рисунок 3.3.9 – График фазового равновесия гидрата пропилена

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [242, 243]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает 0,01 %.

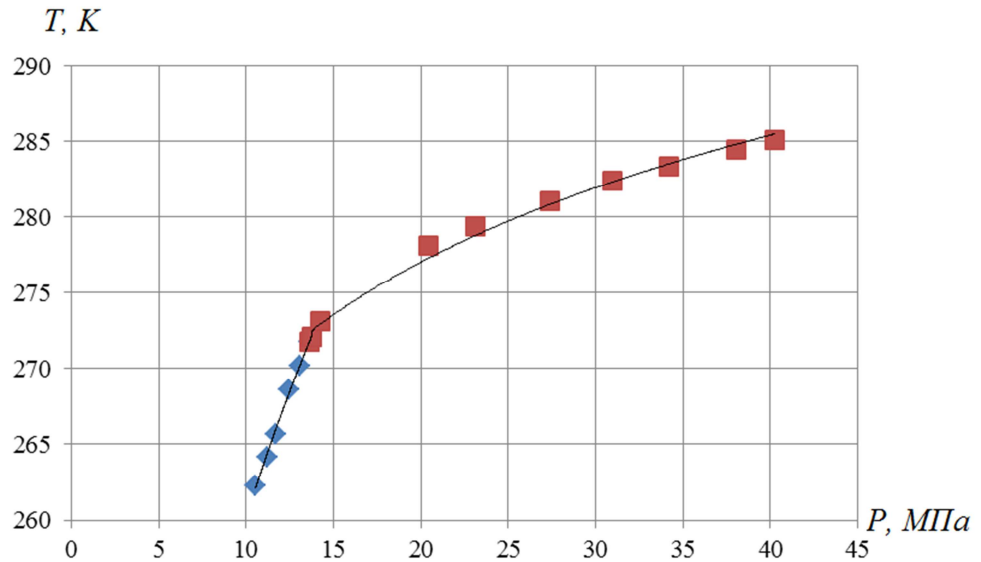


Рисунок 3.3.10 – График фазового равновесия гидрата монооксида углерода

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [216, 244, 245]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,05 %, а для второго – 0,12 %.

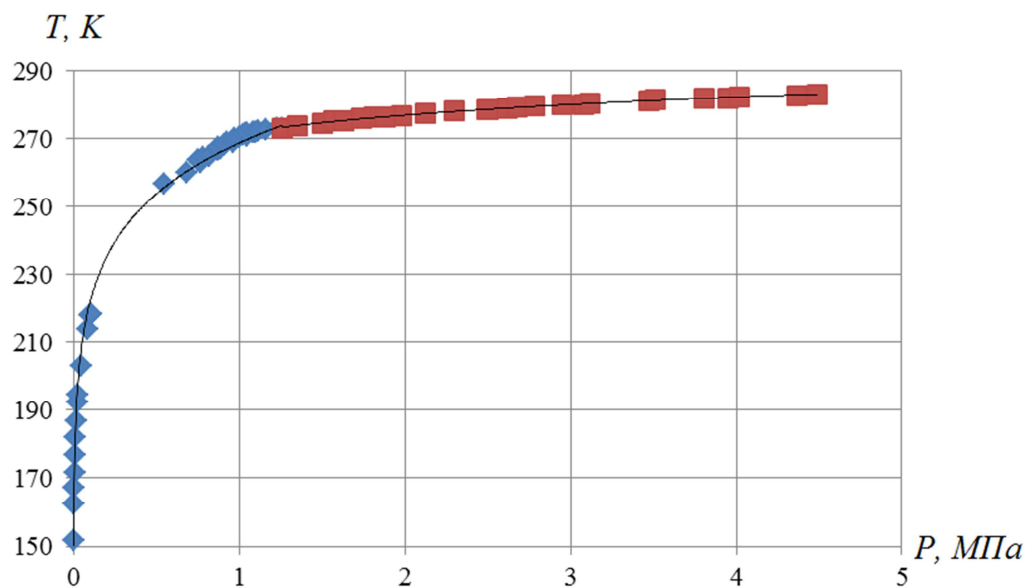


Рисунок 3.3.11 – График фазового равновесия гидрата диоксида углерода

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 31, 84, 153, 168, 206, 216, 226, 227, 238, 240, 246-260]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин в среднем не превышает 0,51 %.

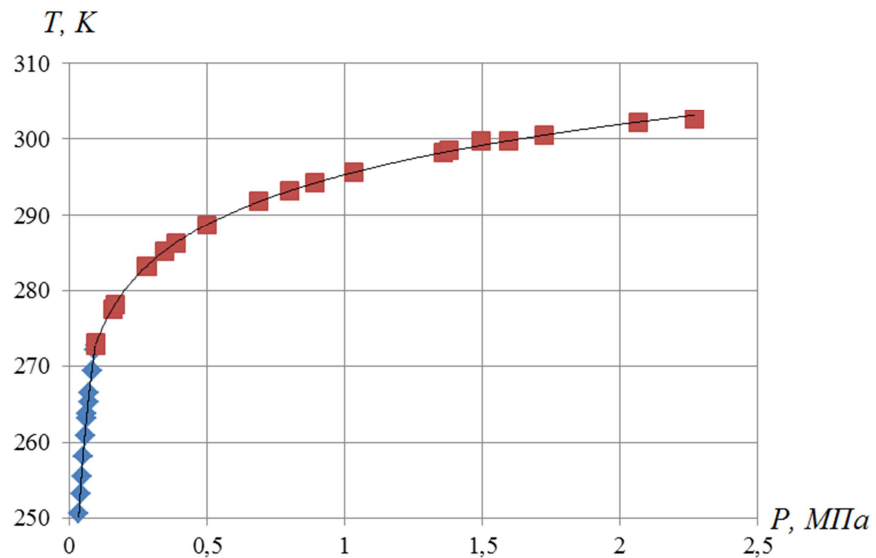


Рисунок 3.3.12 – График фазового равновесия гидрата сероводорода

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 68, 84, 261]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,09 %, а для второго – 0,04 %.

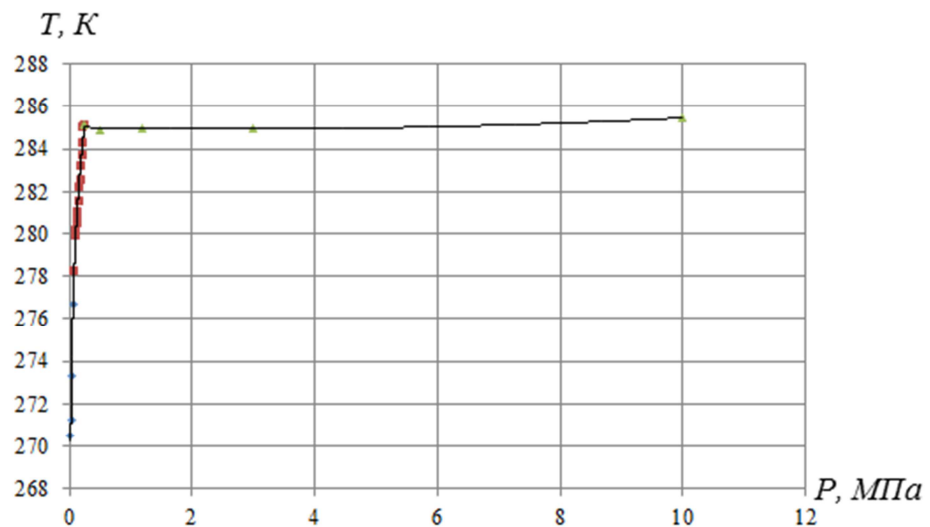


Рисунок 3.3.13 – График фазового равновесия гидрата диоксида серы

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [3, 68, 84, 262, 263]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,09 %, для второго – 0,10 %, а для третьего – 0,03 %.

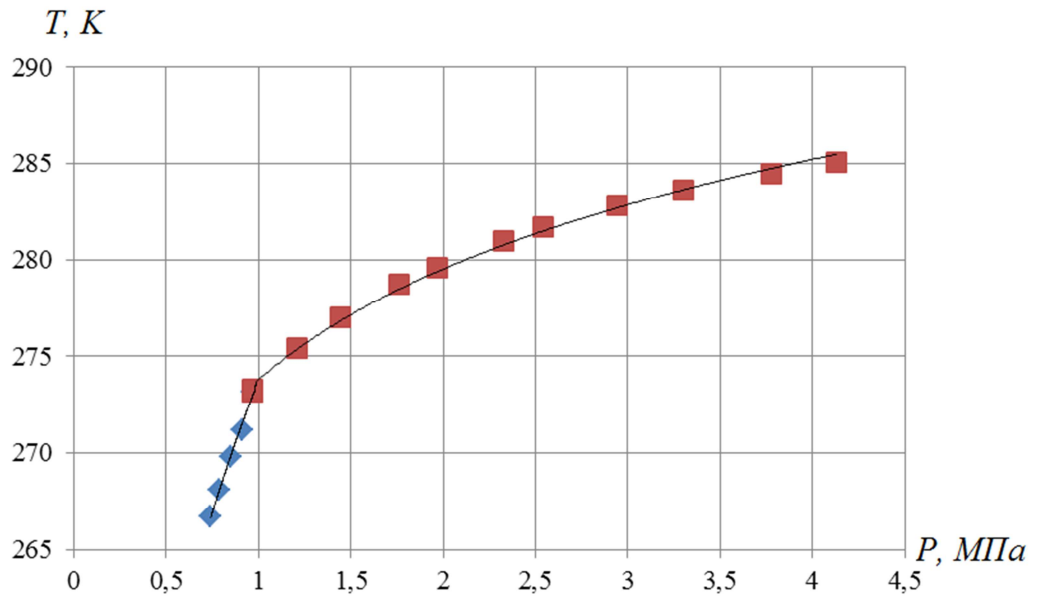


Рисунок 3.3.14 – График фазового равновесия гидрата оксида азота (I)

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [6, 251]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,05 %, а для второго – 0,07 %.

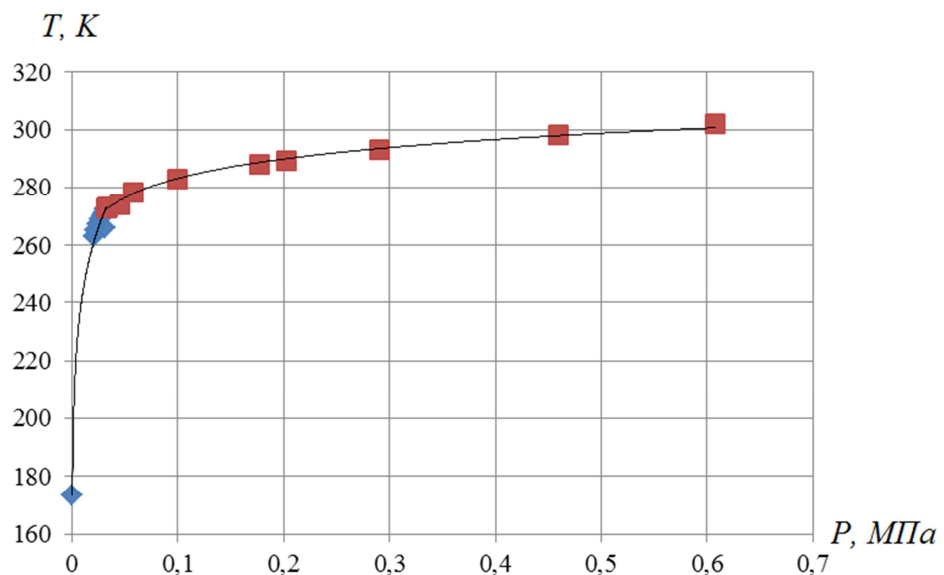


Рисунок 3.3.15 – График фазового равновесия гидрата хлора

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [154, 208, 259, 264-270]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,33 %, а для второго – 0,28 %.

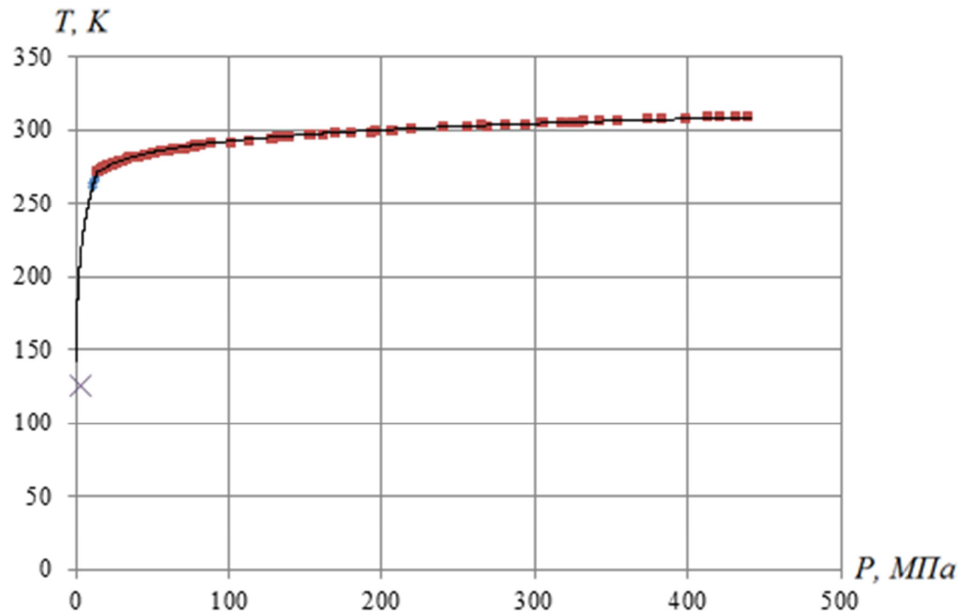


Рисунок 3.3.16 – График фазового равновесия гидрата азота

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 69, 188, 189, 203, 204, 216, 271-273]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,05 %, а для второго – 0,15 %.

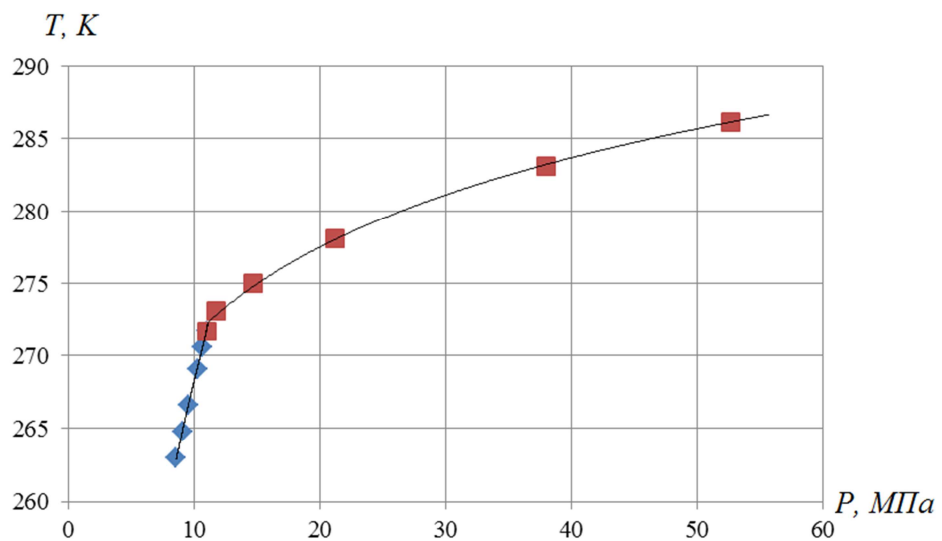


Рисунок 3.3.17 – График фазового равновесия гидрата кислорода

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 69, 188, 216, 245, 271, 273]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,03 %, а для второго – 0,05 %.

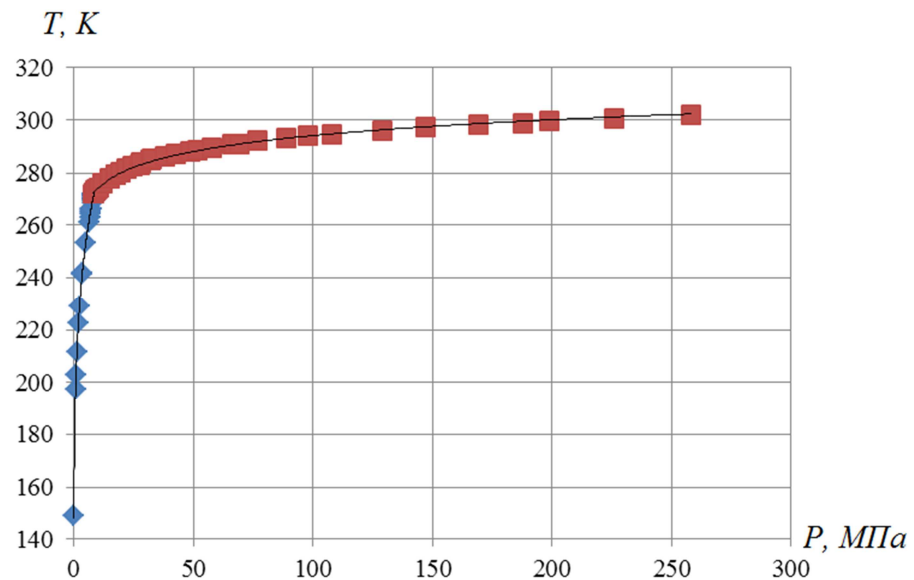


Рисунок 3.3.18 – График фазового равновесия гидрата аргона

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 96, 189, 203, 247, 274-277]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,48 %, а для второго – 0,18 %.

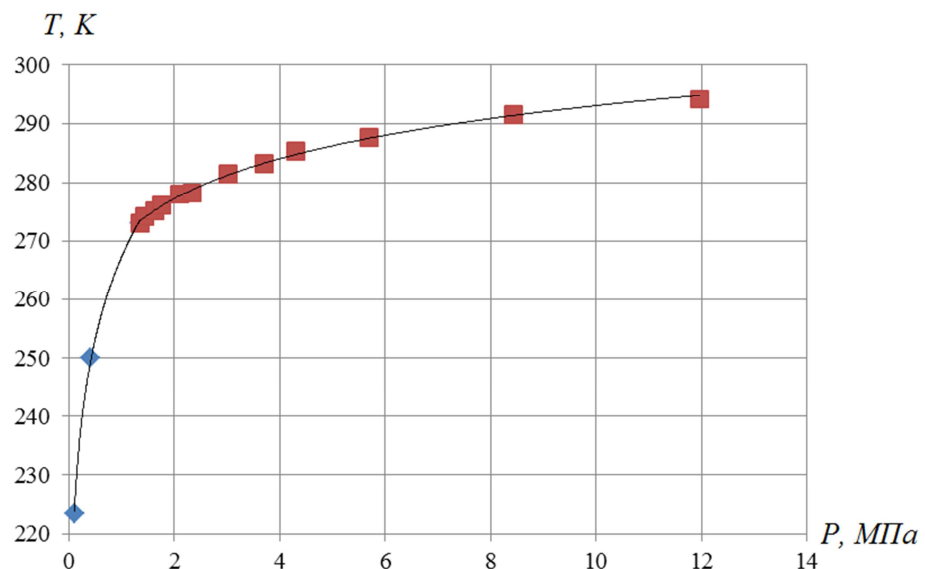


Рисунок 3.3.19 – График фазового равновесия гидрата криптона

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 111, 277-280]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,24 %, а для второго – 0,10 %.

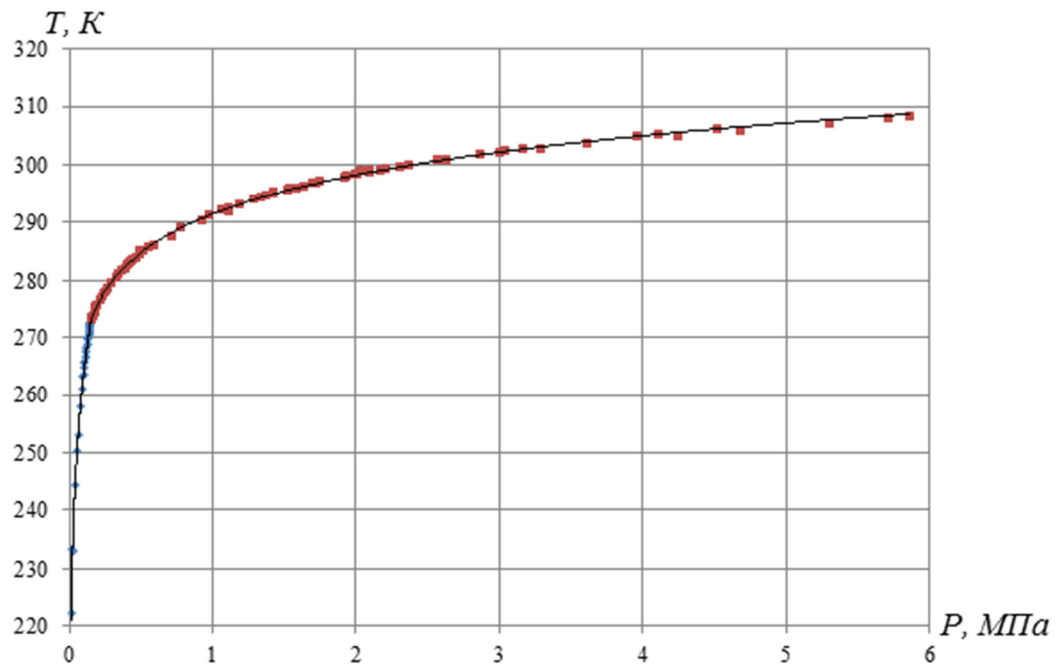


Рисунок 3.3.20 – График фазового равновесия гидрата ксенона

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [4, 111, 158, 220, 277, 281-283]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,03%, а для второго – 0,02 %.

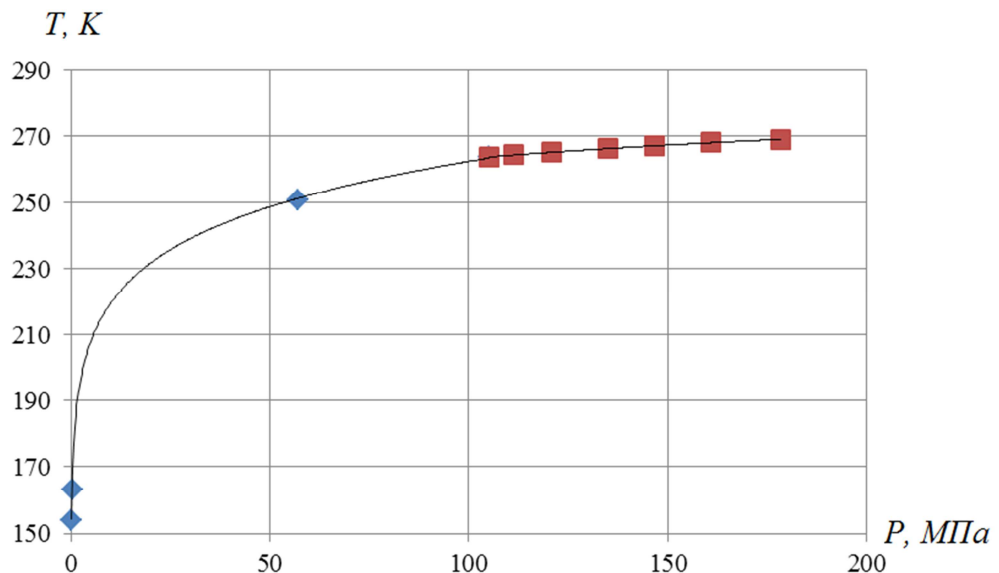


Рисунок 3.3.21 – График фазового равновесия гидрата водорода

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [239, 284, 285]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для первого диапазона 0,01%, а для второго – 0,05 %.

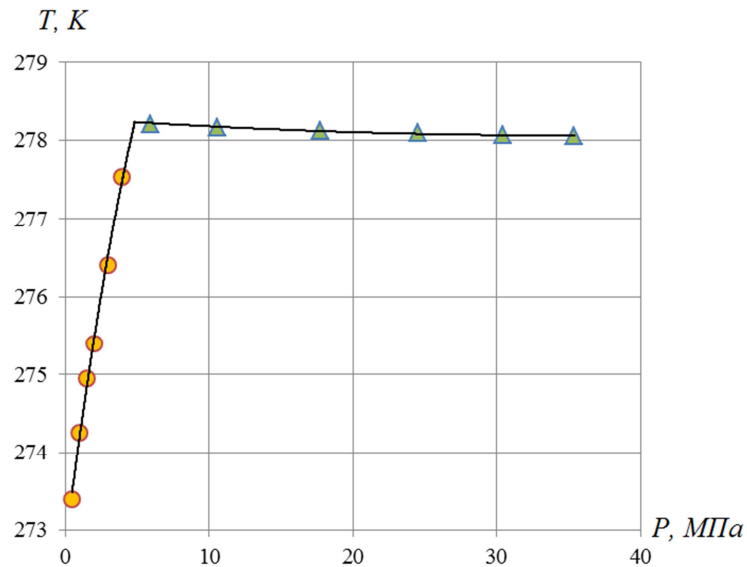


Рисунок 3.3.22 – Диаграмма фазового равновесия системы гидрат сжиженного пропана – сверхкритический пропан

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [231, 233, 286-289]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для третьего диапазона 0,01 %, а для линии конденсации – 0,05 %.

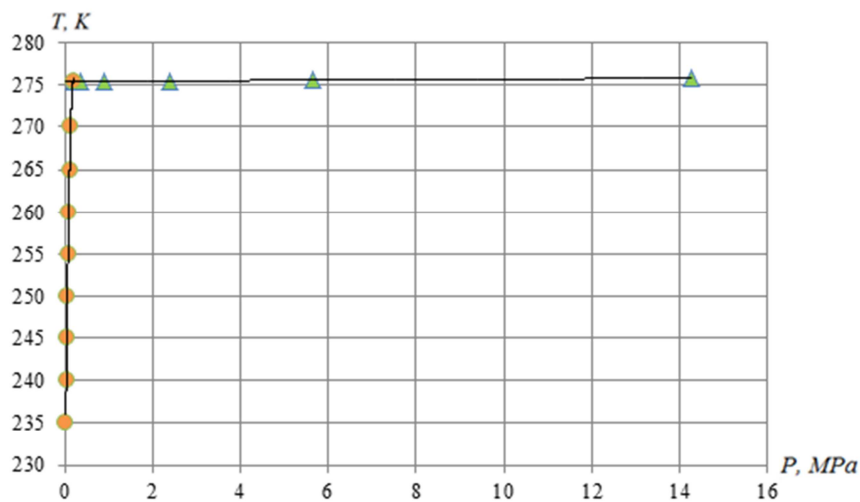


Рисунок 3.3.23 – Диаграмма фазового равновесия системы гидрат сжиженного изобутана – сверхкритический изобутан

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [167, 228, 236]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин в среднем не превышает для третьего диапазона 0,01 %, а для линии конденсации – 0,16 %.

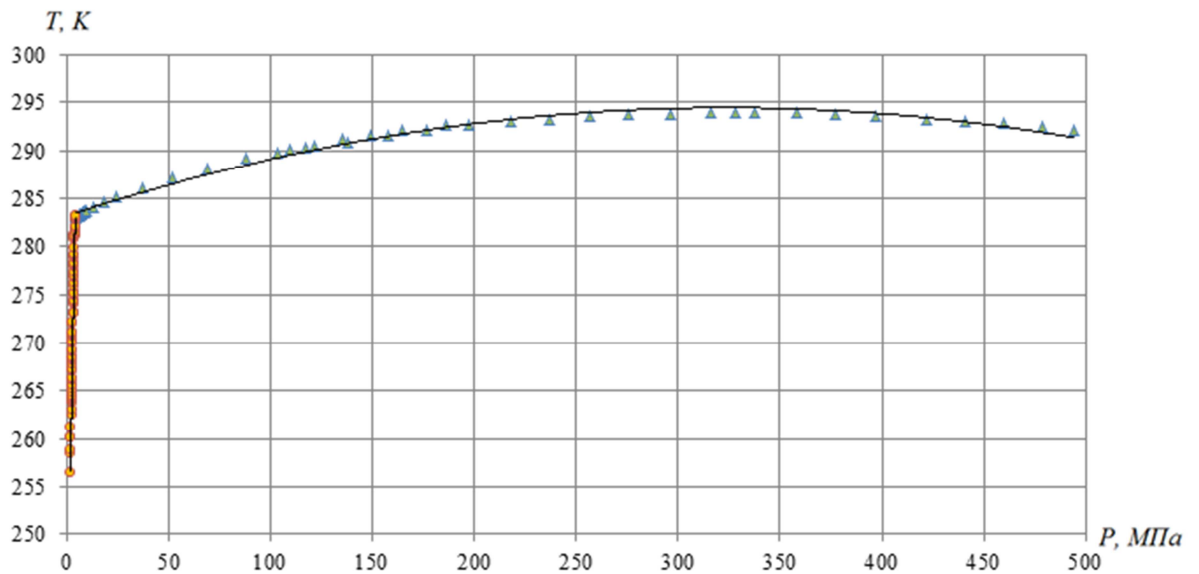


Рисунок 3.3.24 – Диаграмма фазового равновесия системы гидрат сжиженного диоксида углерода – сверхкритический диоксид углерода

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [31, 214, 248, 250, 253, 255, 256]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для третьего диапазона и линии конденсации – 0,01 %.

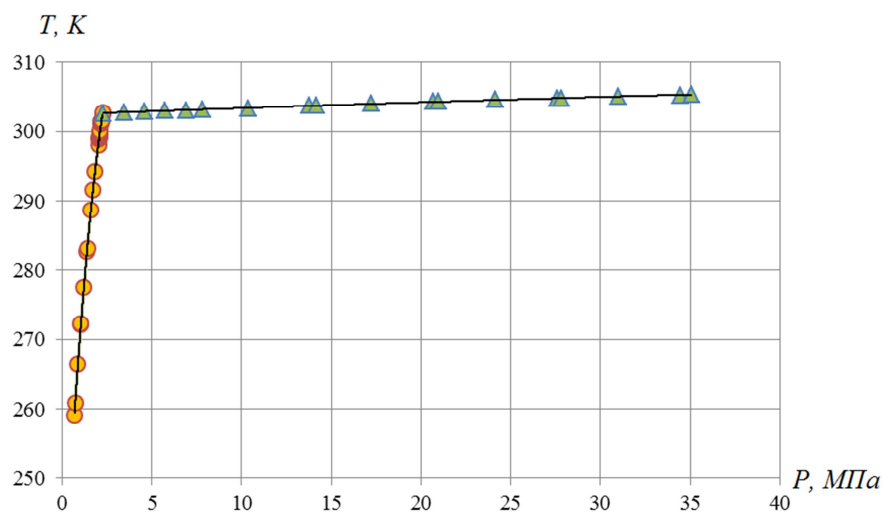


Рисунок 3.3.25 – Диаграмма фазового равновесия системы гидрат сжиженного сероводорода – сверхкритический сероводород

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [31, 261]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для третьего диапазона 0,01 %, а для линии конденсации – 0,07 %.

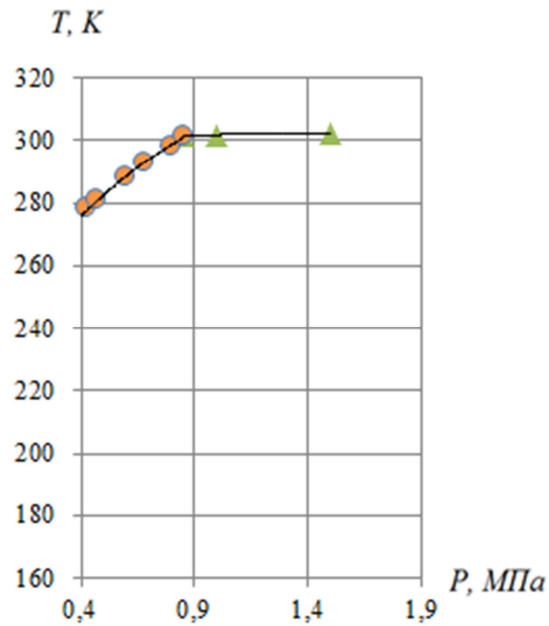


Рисунок 3.3.26 – Диаграмма фазового равновесия системы гидрат сжиженного хлора – сверхкритический хлор

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [154, 259, 268-270]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для третьего диапазона и линии конденсации – 0,01 %.

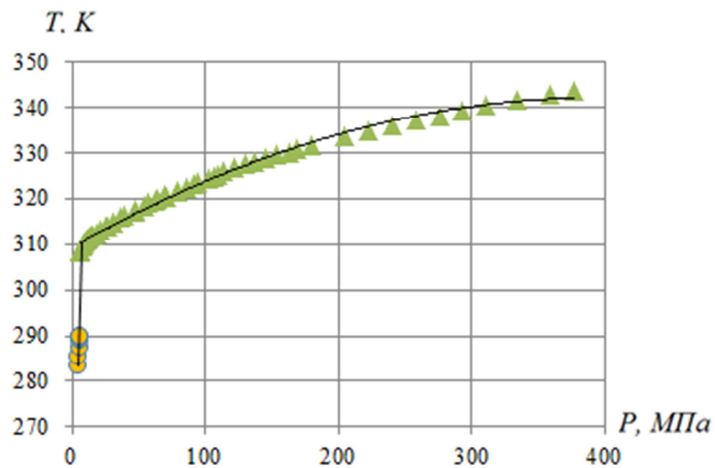


Рисунок 3.3.27 – Диаграмма фазового равновесия системы гидрат сжиженного ксенона – сверхкритический ксенон

Экспериментальные данные, нанесенные на графики в виде точек, взяты из работ [272, 282, 290, 291]. Расхождение расчетных и экспериментальных величин температур в среднем не превышает для третьего диапазона 0,20 %, а для линии конденсации – 0,01 %.

3.3.2 В системе многокомпонентный гидратообразователь – вода

Верификация модели устанавливалась по результатам сравнения расчетных и экспериментальных термобарических параметров образования гидратов из двух- (табл. 3.3.1–3.3.9), трех- (табл. 3.3.10–3.3.14) и четырехкомпонентных (табл. 3.3.15, 3.3.16) гидратообразователей.

Таблица 3.3.1 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов метана-диоксида углерода с экспериментальными [293]

Эксперимент		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
T, К	P, МПа	CO ₂	CH ₄	T, К	Δ, %
275,35	1,92	0,76	0,24	273,92	0,52
275,35	2,91	0,219	0,781	275,47	0,04
275,35	2,91	0,219	0,781	275,67	0,01
275,65	2,97	0,232	0,768	275,95	0,11
275,65	2,97	0,28	0,72	275,42	0,23
276,05	2,05	0,87	0,13	276,59	0,01
276,55	3,33	0,227	0,773	276,67	0,03
276,75	3,18	0,28	0,72	276,22	0,34
277,15	2,26	0,786	0,214	277,83	0,10
277,55	3,53	0,309	0,691	276,94	0,26
277,65	2,44	0,789	0,211	277,53	0,04
277,65	3,47	0,26	0,74	277,53	0,04
278,05	3,71	0,244	0,756	277,89	0,06
278,35	3,80	0,274	0,726	278,37	0,01
278,65	2,71	0,789	0,211	278,33	0,11
278,95	4,03	0,256	0,744	279,03	0,03
279,65	3,01	0,74	0,26	278,97	0,24
279,95	4,45	0,295	0,705	279,83	0,04
280,45	3,31	0,79	0,21	279,56	0,32
280,95	4,93	0,283	0,717	280,48	0,17

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,14%.

Таблица 3.3.2 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов метана-диоксида углерода с экспериментальными [253]

Эксперимент		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
T, К	P, МПа	CO ₂	CH ₄	T, К	Δ, %
280,3	3,24	0,84	0,16	280,26	0,02
280,3	3,38	0,8	0,2	280,18	0,04
280,3	3,60	0,67	0,33	279,99	0,11
280,3	3,64	0,69	0,31	280,20	0,04
280,3	3,67	0,68	0,32	280,24	0,02
280,3	3,71	0,61	0,39	279,99	0,11
280,3	3,77	0,6	0,4	280,02	0,10
280,3	3,86	0,59	0,41	280,11	0,07
280,3	3,98	0,53	0,47	279,95	0,12
280,3	4,00	0,52	0,48	280,00	0,11
280,3	4,01	0,55	0,45	280,21	0,03
280,3	4,06	0,51	0,49	280,10	0,07
280,3	4,07	0,52	0,48	280,20	0,04
280,3	4,15	0,47	0,53	280,11	0,07
280,3	4,20	0,45	0,55	280,07	0,08
280,3	4,22	0,44	0,56	280,12	0,06
280,3	4,31	0,39	0,61	279,89	0,14
280,3	4,32	0,36	0,64	279,86	0,16
280,3	4,34	0,37	0,63	279,90	0,14
280,3	4,37	0,35	0,65	279,91	0,14
280,3	4,37	0,36	0,64	279,96	0,12
280,3	4,44	0,36	0,64	280,06	0,09
280,3	4,50	0,35	0,65	280,18	0,04
280,3	4,57	0,32	0,68	280,21	0,03
280,3	4,58	0,32	0,68	280,28	0,01
280,3	4,63	0,29	0,71	280,29	0,00
280,3	4,75	0,24	0,76	280,16	0,05
280,3	4,85	0,23	0,77	280,20	0,04
280,3	4,99	0,16	0,84	280,09	0,07

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,07%.

Таблица 3.3.3 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов метана-диоксида углерода с экспериментальными [293]

Эксперимент		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
Т, К	Р, МПа	CO ₂	CH ₄	Т, К	Δ, %
276,55	3,33	0,32	0,68	277,17	0,22
277,55	3,53	0,32	0,68	277,89	0,12
278,05	3,71	0,32	0,68	278,30	0,09
278,95	4,03	0,32	0,68	279,34	0,14
279,95	4,45	0,32	0,68	279,94	0,01
280,95	4,93	0,3	0,7	280,54	0,15
275,35	2,91	0,29	0,71	275,88	0,19
275,65	2,97	0,28	0,72	275,95	0,11
276,75	3,18	0,28	0,72	276,67	0,03
277,65	3,47	0,27	0,73	277,58	0,03
278,35	3,80	0,23	0,77	278,15	0,07

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,10%.

Таблица 3.3.4 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов метана-диоксида углерода с экспериментальными [292]

Эксперимент		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
Т, К	Р, МПа	CO ₂	CH ₄	Т, К	Δ, %
277,15	2,36	0,767	0,233	276,50	0,24
277,15	2,55	0,677	0,323	276,92	0,08
277,15	2,80	0,535	0,465	277,00	0,05
277,15	3,55	0,214	0,786	277,37	0,08

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,11%.

Таблица 3.3.5 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов метана-азота с экспериментальными [204]

Эксперимент		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
T, К	P, МПа	N ₂	CH ₄	T, К	Δ, %
273,2	3,62	0,065	0,935	273,15	0,02
273,2	5,35	0,2	0,8	273,19	0,00
273,2	10,64	0,62	0,38	273,17	0,01
273,2	11,65	0,71	0,29	273,09	0,01
273,2	12,77	0,765	0,235	273,06	0,04
279,8	7,14	0,091	0,909	279,63	0,05
279,8	25,23	0,802	0,198	279,97	0,06

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,03%.

Таблица 3.3.6 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов пропана-диоксида углерода с экспериментальными [294]

Расчет и сравнение		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
T, К	P, МПа	CO ₂	C ₃ H ₈	T, К	Δ, %
274,95	1,64	0,922	0,078	275,67	0,26
277,25	2,00	0,908	0,092	277,08	0,06
277,85	2,16	0,872	0,128	277,77	0,03
278,85	2,41	0,657	0,343	278,64	0,08
279,75	2,46	0,63	0,37	278,77	0,35
274,95	1,43	0,881	0,119	274,75	0,07
277,25	1,95	0,787	0,213	277,07	0,07
278,95	2,28	0,482	0,518	278,46	0,17

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,14%.

Таблица 3.3.7 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов азота-диоксида углерода с экспериментальными [295]

Эксперимент		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
Т, К	Р, МПа	CO ₂	N ₂	Т, К	Δ, %
274,00	1,73	0,99	0,02	274,25	0,09
274,00	2,30	0,95	0,05	274,41	0,15
274,00	2,77	0,92	0,08	273,92	0,03
274,00	3,48	0,87	0,13	273,81	0,07
274,00	14,59	0,18	0,82	274,21	0,08
277,00	2,54	0,98	0,02	277,24	0,09
277,00	5,12	0,85	0,15	277,27	0,10
277,00	11,71	0,54	0,46	276,74	0,09
277,00	15,15	0,35	0,65	276,75	0,09
277,00	18,74	0,19	0,81	276,77	0,08
280,00	3,52	0,98	0,02	279,76	0,09
280,00	4,14	0,96	0,04	280,11	0,04
280,00	4,95	0,92	0,08	280,10	0,04
280,00	8,09	0,83	0,17	279,75	0,09
280,00	26,09	0,22	0,78	278,05	0,70

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,11%.

Таблица 3.3.8 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов диоксида углерода-азота с экспериментальными [293]

Эксперимент		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
Т, К	Р, МПа	CO ₂	N ₂	Т, К	Δ, %
275,45	2,46	0,95	0,05	274,73	0,26
276,25	2,60	0,96	0,04	276,12	0,05
276,45	2,66	0,96	0,04	276,42	0,01
277,45	2,87	0,96	0,04	277,19	0,09
278,35	3,13	0,97	0,03	278,66	0,11

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,10%.

Таблица 3.3.9 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования двойных гидратов этана-изобутана с экспериментальными [191]

Эксперимент		Состав гидрата		Расчет и сравнение	
T, К	P, МПа	C ₂ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	T, К	ΔT, %
274,85	0,58	0,967	0,033	274,92	0,02
277,55	0,76	0,968	0,032	277,43	0,04
278,95	0,90	0,976	0,024	278,43	0,19
281,35	1,19	0,973	0,027	280,46	0,32
283,35	1,57	0,965	0,035	282,54	0,29
285,05	1,97	0,937	0,063	283,65	0,49
277,75	0,74	0,989	0,011	277,18	0,21
278,95	0,87	0,989	0,011	278,37	0,21
281,45	1,23	0,991	0,009	280,95	0,18
283,45	1,60	0,992	0,008	282,54	0,32

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,23%.

Таблица 3.3.10 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования смешанных гидратов метана-этана-диоксида углерода с экспериментальными [293]

Эксперимент		Состав гидрата			Расчет	
T, К	P, МПа	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	T, К	Δ, %
279,35	4,17	0,669	0,214	0,117	280,41	0,38
277,75	3,78	0,799	0,12	0,081	278,66	0,33
277,35	3,56	0,828	0,091	0,081	277,80	0,16
276,45	3,18	0,849	0,076	0,075	276,36	0,03
275,65	3,04	0,854	0,07	0,076	275,81	0,06
274,45	2,76	0,862	0,063	0,075	274,88	0,15
277,35	3,57	0,843	0,095	0,062	277,85	0,18

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,18%.

Таблица 3.3.11 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования смешанных гидратов метана-этана-диоксида углерода с экспериментальными [293]

Эксперимент		Состав гидрата			Расчет	
T, К	P, МПа	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	T, К	Δ, %
275,9	3,11	0,89	0,04	0,07	275,78	0,04
276,8	3,81	0,89	0,04	0,07	277,54	0,27
278,3	4,23	0,89	0,04	0,07	278,73	0,16
279,7	4,56	0,89	0,04	0,07	279,48	0,08
280,95	5,12	0,89	0,04	0,07	280,47	0,17
282,4	5,99	0,89	0,07	0,04	281,61	0,28
283,85	6,43	0,812	0,118	0,069	283,42	0,15
277,75	3,78	0,91	0,01	0,08	277,41	0,12
277,35	3,56	0,91	0,01	0,08	276,85	0,18
276,4	3,18	0,91	0,01	0,08	275,86	0,20
274,45	2,76	0,91	0,01	0,08	274,48	0,01
277,35	3,57	0,94	0,02	0,04	276,84	0,18

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,15%.

Таблица 3.3.12– Сравнение расчетных термобарических параметров образования смешанных гидратов метана-этана-изобутана с экспериментальными [191]

Эксперимент		Состав гидрата			Расчет	
T, К	P, МПа	CH ₄	C ₂ H ₆	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	T, К	Δ, %
274,85	1,78	0,567	0,098	0,335	274,18	0,24
274,85	1,82	0,509	0,118	0,373	274,21	0,23

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,24%.

Таблица 3.3.13 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования смешанных гидратов метана-этана-пропана с экспериментальными [293]

Эксперимент		Состав гидрата			Расчет	
Т, К	Р, МПа	СН ₄	С ₂ Н ₆	С ₃ Н ₈	Т, К	Δ, %
275,6	3,17	0,87	0,07	0,06	276,04	0,16
276,3	3,40	0,855	0,079	0,067	276,15	0,06
277,3	3,60	0,84	0,087	0,073	277,43	0,05
278,1	3,72	0,833	0,089	0,078	277,89	0,07
279,45	3,78	0,832	0,088	0,08	278,07	0,50

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,17%.

Таблица 3.3.14 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования смешанных гидратов этана-пропана-диоксида углерода с экспериментальными [191]

Эксперимент		Состав гидрата			Расчет	
Т, К	Р, МПа	С ₂ Н ₆	С ₃ Н ₈	СО ₂	Т, К	Δ, %
273,25	0,90	0,046	0,397	0,557	272,88	0,13
275,85	0,92	0,367	0,266	0,367	275,13	0,26
277,45	1,11	0,355	0,278	0,367	276,94	0,18

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,19%.

Таблица 3.3.15 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования смешанных гидратов метана-этана-пропана-изобутана с экспериментальными [296]

Эксперимент		Состав гидрата				Расчет	
Т, К	Р, МПа	СН ₄	С ₂ Н ₆	С ₃ Н ₈	<i>i</i> -С ₄ Н ₁₀	Т, К	Δ, %
278,15	3,00	0,76	0,089	0,117	0,034	276,16	0,72

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 0,72%.

Таблица 3.3.16 – Сравнение расчетных термобарических параметров образования смешанных гидратов метана-этана-пропана-изобутана с экспериментальными [297]

Эксперимент		Состав гидрата				Расчет	
T, К	P, МПа	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	T, К	Δ, %
275,55	2,31	0,731	0,107	0,113	0,049	272,8606	0,980798
276,60	2,34	0,734	0,105	0,113	0,049	276,1403	0,166335
280,75	2,79	0,706	0,102	0,143	0,049	276,0696	1,681119
282,30	3,01	0,682	0,101	0,166	0,051	276,5439	2,060003
283,05	3,09	0,683	0,098	0,169	0,05	276,665	2,281518
283,95	3,16	0,689	0,096	0,165	0,05	276,9086	2,510936
290,85	3,86	0,909	0,085	0,008	0,033	287,6042	1,122232
277,45	2,19	0,726	0,079	0,154	0,04	276,0032	0,522827
278,00	2,21	0,726	0,08	0,154	0,04	276,2902	0,616933
279,05	2,24	0,724	0,08	0,155	0,041	276,2954	0,992031
279,95	2,29	0,722	0,08	0,157	0,041	276,304	1,310912
280,60	2,39	0,719	0,078	0,162	0,041	276,3007	1,54401
282,35	2,56	0,714	0,076	0,169	0,041	276,306	2,163764

Среднее расхождение по модулю величин температуры гидратообразования, полученных расчетным и экспериментальным путями определения составило 1,38%.

По результатам сравнения расчетных и экспериментальных термобарических параметров образования гидратов среднее отклонение по температуре составило: для бинарных систем – около 0,11 %, для трехкомпонентных – 0,19 %, для четырехкомпонентных – около 1,1 %.

Верификация многокомпонентной модели в настоящей главе выполнена для систем, для которых в литературе имеются данные о составе гидратной фазы. Это позволяет оценить качество полуэмпирического правила смешения именно как зависимости равновесной температуры от состава гидрата. Вопрос о расчете самого состава гидратной фазы рассматривается далее в Главе IV.

Характерно, что наибольшие отклонения наблюдаются в окрестности квадрупольных точек, где система испытывает сильное влияние флуктуаций

плотности и локального разрушения/восстановления водородных связей. Это согласуется с усилением роли флуктуаций плотности и локального перестроения водородной сети вблизи характерных особых областей диаграммы состояния. В настоящей работе данная аналогия используется в физико-интерпретационном, а не в строгом универсальном смысле.

3.4 Псевдокритические и приведенные условия гидратообразования

Для многокомпонентных гидратообразующих систем, в которых термобарические условия соответствуют критическим состояниям не для всех компонентов, вводится понятие псевдокритических и приведенных условий гидратообразования.

На рис. 3.4.1 представлено сопоставление равновесных кривых индивидуальных гидратообразователей в приведенных координатах, построенных на основе их собственных критических параметров.

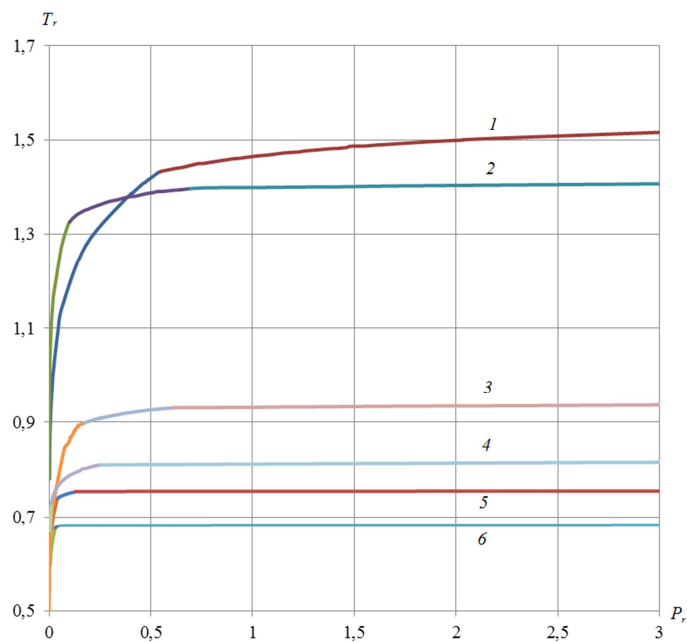


Рисунок 3.4.1 – Приведенные условия для отдельных гидратообразователей:

1 – метан, 2 – этан, 3 – диоксид углерода, 4 – сероводород, 5 – пропан, 6 – изобутан

Разными цветами показано различие диапазонов условий гидратообразования по температурному и структурному признаку.

Фазовые диаграммы смесей гидратообразователей (содержащих, в том числе, и негидратообразующие компоненты) описываются сложнее (могут иметь, например, области ретроградной конденсации).

В рамках расширения закона соответственных состояний на область гидратных систем псевдокритические параметры гидратообразования вводятся как эффективные термобарические характеристики многокомпонентной гидратообразующей системы, формируемые на основе критических параметров индивидуальных компонентов с учетом их молярной поляризуемости и состава смеси:

$$T_{pc} = \frac{\sum_i X_i \cdot \alpha_i \cdot T_{c_i}}{\sum_i X_i \cdot \alpha_i}. \quad (3.4.1)$$

$$P_{pc} = \frac{\sum_i X_i \cdot \alpha_i \cdot P_{c_i}}{\sum_i X_i \cdot \alpha_i}. \quad (3.4.2)$$

где X_i – молярная доля i -го гидратообразующего компонента, α_i – молярная поляризуемость гидратообразователя, Å^3 .

Использование α_i в качестве весового множителя обусловлено тем, что вклад компонента в стабилизацию гидратных полостей в первом приближении определяется индукционно-дисперсионными взаимодействиями между молекулой-гостем и водным каркасом, интенсивность которых коррелирует с молярной поляризуемостью. Тем самым, в правилах смешения учитываются не только критические параметры компонентов, но и различие в их способности стабилизировать структуру гидрата.

Введенные псевдокритические параметры имеют физически мотивированный характер и не сводятся к формальному правилу перенормировки переменных. Фактически T_{pc} и P_{pc} определяют характерный энергетический и структурный масштабы системы, задавая уровень, на котором балансируются кооперативность водородных связей и поляризуемость молекул гидратообразователя. В этом смысле α_i выступает как параметр, через который в смешанные псевдокритические условия частично вводится влияние природы поглощенной молекулы.

Поляризуемость связана также с параметрами потенциалов межмолекулярного взаимодействия, в том числе, в моделях Леннард-Джонса и Кихары, поскольку она коррелирует с глубиной потенциальной ямы и, следовательно, термодинамической устойчивостью. Тем самым, молярная поляризуемость в рассматриваемой постановке используется как дополнительный масштабный физический фактор, характеризующий интенсивность взаимодействия между гидратообразователем и водным каркасом.

Введение псевдокритических параметров, взвешенных по молярной поляризуемости, позволяет распространить идею приведенных координат на гидратные системы и способствовать большей сопоставимости данных, включая области, в которых отдельные компоненты находятся в сверхкритическом состоянии.

С учетом этого, естественно перейти к использованию безразмерных параметров:

$$T_r = \frac{T}{T_{pc}}, \quad (3.4.3)$$

$$P_r = \frac{P}{P_{pc}}, \quad (3.4.4)$$

которые задают положение координаты фазового равновесия в обобщенных переменных.

В отличие от стандартных приведенных параметров, эти координаты учитывают не только критические свойства гидратообразователя, но и различие в его способности стабилизировать водный каркас через дисперсионно-индукционные взаимодействия, что следует из соотношений (3.4.1) – (3.4.2).

Такие псевдоприведенные (α -взвешенные) переменные позволяют сравнивать различающиеся по физической природе гидратообразующие системы, в том числе, многокомпонентные, в единой нормированной области фазовых состояний. При этом координаты T_r , P_r , определенные через α -взвешенные псевдокритические параметры, учитывают влияние молекулярных свойств гостевых компонентов на устойчивость гидратной структуры через индукционно-дисперсионные взаимодействия.

Для количественной оценки точности разработанного подхода выполнено сравнение расчетных и экспериментальных равновесных условий гидратообразования для индивидуальных гидратообразователей и многокомпонентных смесей различного состава.

Переход к пространству (T_r, P_r) показал, что равновесные кривые различных гидратообразователей демонстрируют более выраженную группировку и уменьшение разброса по сравнению с обычными координатами, а смешанные системы (рис. 3.4.2) группируются в зависимости от эффективной поляризуемости состава.

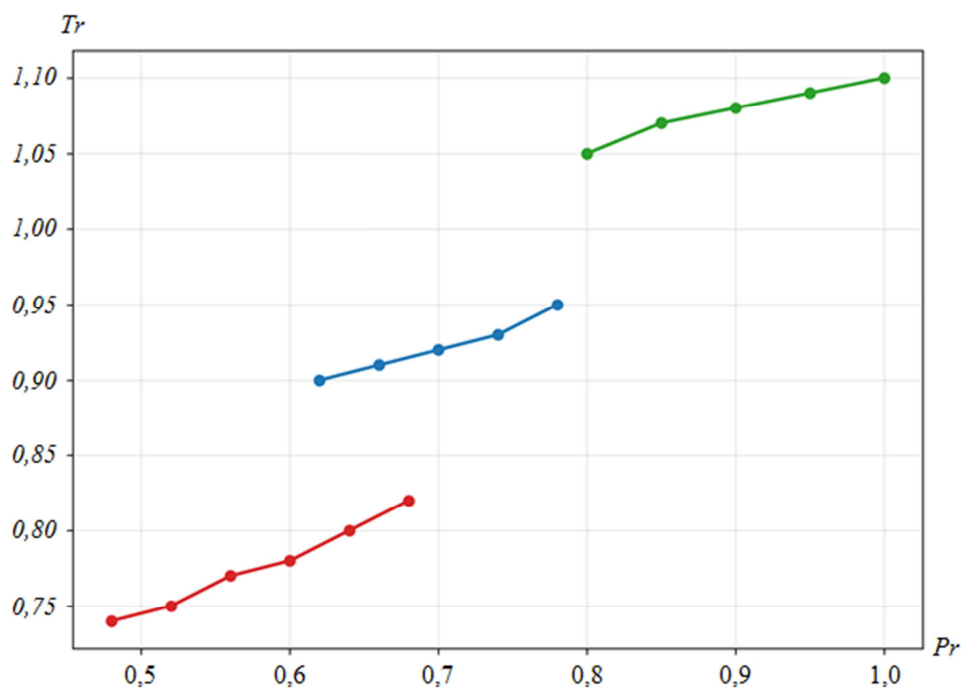


Рисунок 3.4.2 – Приведенные условия для многокомпонентных гидратообразователей

Точками и линиями показаны условия: зелеными – метана-этана-диоксида углерода по [293], синими – метана-этана-пропана по [293] и красными – метана-этана-пропана-изобутана по [296].

Данный результат указывает на то, что для рассматриваемого набора систем переход к приведенным координатам уменьшает разброс равновесных кривых и позволяет выявить более согласованное поведение смесей в зависимости от эффективной поляризуемости состава.

Таким образом, использование приведенных условий гидратообразования позволяет проводить сопоставление систем, существенно различающихся по природе гостя и диапазону термобарических условий.

Использование приведенных условий, учитывающих молярную поляризуемость компонентов, позволяет также фактически перейти от индивидуальных равновесных кривых к нормированному сопоставлению. Это отражает физическую роль поляризуемости как параметра, коррелирующего с глубиной потенциальной ямы взаимодействия молекулы гидратообразователя с водной матрицей и, следовательно, влияющего на положение равновесной линии.

Сведение рядов экспериментальных данных для различных гидратообразователей к единой зависимости свидетельствует о том, что принцип энергетического подобия применим и к твердофазным гидратным системам.

Учет псевдокритических условий дает возможность описывать фазовое поведение многокомпонентных систем, содержащих компоненты с существенно отличающимися критическими параметрами. Это особенно важно в переходных областях, где отдельные компоненты приближаются к критическим состояниям или переходят в сверхкритическую область, вследствие чего изменяются растворимость, эффективные межмолекулярные взаимодействия и наклон равновесной кривой. Полученные зависимости показывают, как гидратообразование может реализовываться и в тех случаях, когда часть гидратообразующих компонентов находится в сверхкритическом состоянии.

Следует также отметить, что количественная оценка точности модели выполнялась преимущественно по равновесной температуре гидратообразования. Такой выбор обусловлен тем, что равновесное давление является более чувствительной функцией температуры и состава гидратообразующей системы, особенно в области повышенных давлений и для многокомпонентных смесей, так что даже небольшие расхождения по температуре приводят к заметному изменению давления. Именно поэтому сопоставление по температуре представляет более устойчивый и корректный критерий проверки модели.

Таким образом, введение физически обоснованного набора псевдокритических параметров позволило связать полуэмпирические коэффициенты с молекулярной природой гидратообразователей и, тем самым, повысить физическую интерпретируемость разработанного комплекса методов при рассмотрении новых компонентов и различных составов. Предложенный подход обеспечивает количественное описание фазового поведения 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 быстрые оценки параметров равновесия при минимуме входных данных.

Переход к α -взвешенным приведенным координатам улучшает физическую интерпретацию многокомпонентных систем за счет перераспределения эффективных вкладов компонентов в соответствии с их молярной поляризуемостью. В настоящей работе этот подход используется как инструмент нормированного сопоставления и интерпретации, а не как самостоятельное доказательство универсального повышения точности для всех классов гидратных систем.

3.5 Особенности, связанные с азеотропизмом

Линейные правила смешения (3.1.4–3.1.7) применимы при отсутствии экстремумов функций термобарических параметров от состава. В присутствии азеотропизма данные зависимости требуют корректировки с учетом конкуренции за полости различного типа.

Явление азеотропизма традиционно рассматривается применительно к системам жидкость – пар как существование составов, при которых равновесные фазы имеют одинаковый компонентный состав, а зависимость термобарических параметров от состава характеризуется экстремумом [298-303].

В классической постановке отклонение от идеальности связывают с межмолекулярными взаимодействиями различной природы (дипольные и индуцированные взаимодействия, поляризация, ван-дер-Ваальсовы силы, вклад водород-

ных связей и др.), а также сопровождающими их процессами ассоциации/диссоциации/сольватации. Для жидких систем азеотропизм исследован подробно, однако для твердофазных систем, к которым относятся гидраты, проявление азеотропизма изучено существенно слабее, а его физический смысл отличается [304].

В гидратных системах совпадение составов относится не к классическому равновесию «жидкость – пар», а к случаю, когда при заданных термобарических условиях состав гидратной фазы становится равным составу окружающей газовой или газоконденсатной фазы. Поэтому определяющим здесь является не столько обычная неидеальность раствора, сколько характер конкурирующего распределения молекул-гостей по полостям гидратов. Иными словами, решающую роль играет структурный фактор: тип кристаллической решетки гидрата, соотношение малых и больших полостей, селективность их занятости и общая степень заполнения полостей структуры, в том числе, от которых зависит устойчивость гидрата.

Вообще, явление азеотропизма в многокомпонентных системах связано с появлением экстремума на равновесных кривых в координатах «давление – состав» или «температура – состав» при фиксированных, соответственно, температуре или давлении. В этом отношении гидратные системы не выходят за пределы общих термодинамических критериев азеотропизма, обсуждаемых, в частности, в связи с законом Д.П. Коновалова для жидких систем [305-311]. Тем не менее, прямой перенос классической интерпретации на гидратные системы не корректен. В жидких системах экстремум обычно связан, прежде всего, с неидеальностью межмолекулярных взаимодействий в сосуществующих фазах, тогда для гидратов вопрос решается несколько иначе: наличие или отсутствие азеотропных точек определяется тем, каким образом конкретные молекулы-гости стабилизируют структуру гидрата через заполнение малых и больших полостей.

То есть, важны их размеры, форма, молярная поляризуемость и особенности взаимодействия с водным каркасом.

Термодинамические исследования многокомпонентных гидратных систем показывают характерную закономерность: более крупные молекулы-гости (например, пропан) формируют гидраты с относительно низкими равновесными давлениями диссоциации (подробнее см. далее в Главе IV), тогда как меньшие молекулы (например, метан) соответствуют более высоким давлениям диссоциации [3, 312, 313]. На первый взгляд, можно ожидать, что гидраты смесей таких компонентов будут иметь промежуточные равновесные давления. Однако эксперименты и расчеты демонстрируют, что равновесные давления гидратов многокомпонентных смесей часто оказываются смещенными в сторону более стабильного компонента (то есть, к более низким давлениям), а при определенных составах могут возникать условия, когда равновесное давление становится ниже, чем у любых бинарных подсистем, входящих в состав тройной смеси [222, 231, 314].

С физической точки зрения данный эффект можно объяснить конкурирующими вкладами компонентов в стабилизацию гидратного каркаса. Например, молекулы пропана по геометрическим причинам входят в большие полости структуры КС-II, тогда как метан, хоть и образует гидраты структуры КС-I, способен эффективно заполнять малые полости структуры КС-II, увеличивая суммарную степень заполнения и, тем самым, стабилизируя структуру КС-II. В этом случае изменение доли пропана в системе приводит сразу к двум взаимно противоположным эффектам. С одной стороны, уменьшение содержания пропана ослабляет его вклад в заполнение больших полостей, а, следовательно, снижает характерную ему стабилизацию структуры КС-II. С другой стороны, соответствующее увеличение доли метана способствует заполнению малых полостей и, тем самым, повышает вклад метана в стабилизацию гидрата. При определенном соотношении компонентов выигрыш, связанный с более эффективным заполнением малых полостей метаном, может превзойти потери устойчивости, обусловленные уменьшением доли пропана в больших полостях.

Именно в этой области и возникает экстремум по давлению, соответствующий составу, проявляющему свойства гидратного азеотропа [3, 221, 231].

Тем самым, в отличие от жидких азеотропов, для которых исходной причиной выступает, прежде всего, неидеальность сосуществующих фаз, в гидратных системах первичным является эффект структурной оптимизации заполнения полостей. Поэтому гидратный азеотропизм можно рассматривать как частный случай структурно-термодинамического компромисса: система перераспределяет компоненты между малыми и большими полостями таким образом, что при данных термобарических параметрах достигается наиболее выгодное по устойчивости состояние кристаллической решетки гидрата.

Помимо геометрического фактора (соответствие размера молекулы размерам полостей), существенную роль играют индуцированные взаимодействия и особенности распределения зарядовой плотности молекулы-гостя в полости. Для гидратов структура и устойчивость определяются не только наличием поглощенных молекул, но и тем, как молекула взаимодействует с водной матрицей каркаса через дисперсионные и индукционные механизмы, а также через специфические взаимодействия (для некоторых компонентов).

В этой связи показательны обсуждения, относящиеся к системам с сероводородом и диоксидом углерода. Указывается [45], что сероводород может проявлять выраженную способность стабилизировать гидраты (в том числе за счет особенностей усредненного распределения заряда при вращении молекулы в полости), тогда как для диоксида углерода отмечаются иные электростатические особенности взаимодействия в полости. Подобные эффекты способны менять сравнительную эффективность стабилизации малых и больших полостей и, следовательно, влиять на наличие/отсутствие азеотропных проявлений в конкретной системе.

Азеотропизм клатратных гидратов был экспериментально обнаружен в ряде работ, что привело к уточнению представлений о составах и равновесии смешанных гидратов [3]. В частности, исследовались системы метан-пропан-вода, криптон-пропан-вода, метан-циклопропан-вода и метан-изобутан-вода при температурах, подобранных таким образом, чтобы исключить присутствие жидкого гидратообразователя [209].

Для отдельных систем были получены азеотропы с конкретными параметрами (например, метан-пропан при 275,15 К и 0,245 МПа; метан-пропан при 278,15 К и 0,458 МПа; криптон-пропан при 276,15 К и 0,231 МПа) [209]. Отдельно отмечалось, что не все близкие по природе пары гидратообразователей проявляют азеотропизм в заданном диапазоне температур (например, метан-циклопропан и метан-изобутан в указанных условиях азеотропов не образовывали), что подчеркивает роль структурной совместимости и механизмов заполнения полостей, а не просто «неидеальности смеси» [209].

Для ряда бинарных систем (например, ксенон-пропан, криптон-пропан и криптон-этан) также сообщалось о наличии азеотропных проявлений при определенных температурах образования гидратов [235]. Для систем типа гексафторэтан-азот отмечалась зависимость характера обогащения гидратной фазы от температуры: при одних температурах наблюдалось сильное обогащение гидрата гексафторэтана, а при других – появление гидратного азеотропа, при котором состав гидратной фазы совпадает с составом паровой фазы [315]. Авторами [316] приводятся также примеры азеотропизма для клатратных гидратов гидрохинона с различными молекулами-гостями, что показывает, что постановка вопроса об азеотропных проявлениях в клатратных системах не ограничивается водными каркасами.

Помимо экспериментальных наблюдений предложены и модели, связывающие вероятность появления азеотропных точек со степенью геометрического соответствия между молекулой-гостем и полостью, например, через отношение эффективного диаметра Кихары к диаметру полости [222]. Такой подход подчеркивает, что в основе азеотропных явлений лежит не просто состав среды, как таковой, а структурное соответствие между гостем и каркасом, определяющее селективность заполнения и устойчивость гидрата.

Отмечается [222], что для гидратов структуры КС-II присутствие крупных молекул, как правило, приводит к более высокой устойчивости по сравнению со структурой КС-I: при определенном сочетании размеров, формы и взаимодей-

ствий молекул-гостей, а также при соответствующей конфигурации заполнения полостей, такие проявления могут возникать и для гидратов структуры КС-I.

Особого внимания заслуживает методологический результат авторов [3]. Для ряда смесей, образующих гидраты структур КС-I и КС-II, была выполнена графоаналитическая проверка существования гидратных азеотропов при фиксированной температуре. Показано, что для рассмотренных гидратов структуры КС-I, включая сероводородсодержащие смеси, азеотропизм может отсутствовать, тогда как для двойных гидратов структуры КС-II проявление азеотропизма наблюдается в том числе, в системах, содержащих сероводород. Этот результат важен, прежде всего, потому, что он указывает на отсутствие универсальности азеотропного поведения даже внутри одного класса клатратных систем и подтверждает определяющую роль структуры гидрата и характера заполнения полостей.

Рассмотренный феномен показывает, что для многокомпонентных систем равновесные зависимости могут содержать структурно обусловленные экстремумы, которые не выводятся напрямую из простых правил смешения для газовой фазы и не всегда корректно интерпретируются в рамках обычной термодинамики смесей:

1. Модели приведенных и псевдокритических условий обеспечивают унификацию описания широкого класса систем и позволяют сопоставлять данные в нормированном пространстве, однако наличие гидратного азеотропизма связано с тем, что устойчивость определяется конкуренцией механизмов заполнения полостей.

2. Для корректного анализа и предсказания азеотропных проявлений требуется явное рассмотрение распределения компонентов между фазами и динамики их перераспределения в процессе роста, что является предметом последующего рассмотрения.

Выводы по Главе III

1. Разработанные математические модели и методы определения равновесных термобарических параметров фазовых состояний гидратообразующих систем позволяют количественно описывать условия образования и диссоциации гидратов индивидуальных газообразных и жидких гидратообразователей, а также ряда

многокомпонентных смесей. Показано, что использование степенных, логарифмических и полиномиальных зависимостей в соответствующих диапазонах условий обеспечивает высокую степень согласованности с экспериментальными данными. По результатам сравнения расчетных и экспериментальных равновесных температур среднее отклонение составляет в среднем 0,14 % для газообразных, 0,11 % для жидких гидратообразователей, 0,11 % для бинарных систем, 0,19 % для трехкомпонентных и около 1,1 % для четырехкомпонентных систем.

2. Установлено, что равновесные условия гидратообразования целесообразно описывать по диапазонам термобарических условий, поскольку форма равновесной кривой существенно изменяется при переходе между областями. Это позволило сформировать согласованную систему расчетных соотношений, применимую в широком диапазоне температур и давлений (от 150 до 320 К и от единиц кПа до сотен МПа – в зависимости от типа компонентов) без введения независимых моделей для каждого частного случая.

3. Введены псевдокритические и приведенные параметры гидратообразования для многокомпонентных систем, в которых в качестве весового фактора использована молярная поляризуемость компонентов. Показано, что такой подход позволяет перейти к физически мотивированному нормированному описанию фазового поведения смесей, учитывающему не только критические параметры компонентов, но и различие в их способности стабилизировать гидратный каркас за счет индукционно-дисперсионных взаимодействий. Тем самым, подтверждена работоспособность распространения идеи закона соответственных состояний на область гидратных систем.

4. Установлено, что разработанные зависимости позволяют описывать фазовое поведение систем, включая случаи, когда отдельные компоненты находятся вблизи критических или в сверхкритических условиях.

Вместе с тем, для корректного учета перераспределения компонентов и эволюции состава гидратной фазы требуется переход к неравновесному и кинетическому описанию, что и является предметом рассмотрения в Главе IV.

ГЛАВА IV. НЕРАВНОВЕСНОЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЕ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ И РЕЖИМЫ РОСТА ФАЗОВОГО ФРОНТА

В настоящей главе исследуются неравновесные кинетические режимы образования клатратных гидратов как фазовые превращения в конденсированной системе. Особое внимание уделяется роли энергетических потоков, кинетических ограничений и структурной релаксации, определяющих скорость эволюции гидратной решетки и условия перехода.

4.1 Неравновесное распределение компонентов между гидратной и внешней фазами

В рамках принятой в Главе II модели, многокомпонентный гидратообразователь рассматривается как система, в которой часть вещества находится во включенном высокоплотном состоянии в полостях каркаса, а часть – во внешней среде. Физически задача распределения компонентов сводится к установлению согласованных условий равновесия/квазиравновесия между включенной фазой и внешней средой при конечной скорости роста фронта. В рамках принятых приближений распределение определяется балансом термодинамической «склонности» к включению и кинетических ограничений переноса.

В предлагаемом методе используются эффективные константы распределения компонентов между внешней и гидратной фазой. Для многокомпонентных систем такие величины могут быть заданы на основе известных термодинамических зависимостей или применяться как входные параметры модели. В настоящей главе они используются не как независимые фундаментальные константы, а как параметры, связывающие состав гидрата и состав внешней фазы при заданных термобарических условиях.

Математическая модель процесса распределения компонентов строится [317] на основе трех отправных пунктов «I, II, III».

I. Связь количества компонентов, поглощенных гидратами в процессе их образования и оставшихся в окружающей среде, при определенных давлении и температуре выражается уравнениями:

- материального баланса

$$F = H + G, \quad (4.1.1)$$

где F – исходное количество гидратообразующего вещества в многокомпонентной смеси, моль; H – количество вещества, перешедшего в гидрат, моль; G – количество вещества, оставшегося в окружающей гидрат среде, моль;

- покомпонентного материального баланса

$$U_i = X_i \cdot \frac{H}{F} + Y_i \cdot \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot \aleph + U_i \cdot \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot (1 - \aleph), \quad (4.1.2)$$

где U_i , X_i и Y_i – мольная доля i -го компонента, соответственно, в исходной смеси, гидрате и оставшейся фазе;

- кинетики фазовых превращений

$$\aleph = f(\tau, \tau_p), \quad (4.1.3)$$

где τ – время, за которое происходят фазовые превращения, с; τ_p – время, необходимое для достижения равновесного состояния в системе, с; \aleph – параметр кинетики фазовых превращений ($\aleph = 1$ система находится в предельном равновесном состоянии; $\aleph = 0$ фазовых превращений не произошло; $\aleph \neq 1$ система находится в неравновесном состоянии) [318]. Например, некоторые данные о скорости «быстрой» и «медленной» кристаллизации содержатся в работах [293, 294, 319].

Компонентные составы поглощенной гидратом X_i и оставшейся гидратообразующей фаз Y_i связаны между собой посредством констант K_i фазового равновесия:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i}. \quad (4.1.4)$$

Уравнение фазовых превращений с учетом неравновесности процесса имеет вид:

$$X_i = \frac{U_i \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot (1 - \aleph)\right]}{\frac{H}{F} + K_i \cdot \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot \aleph}. \quad (4.1.5)$$

Система уравнений (4.1.4) – (4.1.5) решается итерационным путем, пока не будут выполнены условия:

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1, \quad (4.1.6)$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i = 1 \quad (4.1.7)$$

Система (4.1.5)–(4.1.7) решается до выполнения условий нормировки (4.1.6), (4.1.7). Сходимость обеспечивается выбором физически осмысленного начального приближения (равновесный блок) и ограничением области параметров.

Соотношение (4.1.4) можно записать как:

$$Y_i = K_i \cdot X_i. \quad (4.1.8)$$

Суммирование уравнения покомпонентного материального баланса дает согласование условий (4.1.6) и (4.1.7) со следующим условием:

$$1 = \sum_{i=1}^n U_i = \frac{H}{F} \cdot \sum_{i=1}^n X_i + \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot \aleph \cdot \sum_{i=1}^n Y_i + \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot (1 - \aleph) \cdot \sum_{i=1}^n U_i, \quad (4.1.9)$$

После тождественных преобразований (4.1.9) с использованием (4.1.6) получается (4.1.7), действительно:

$$\left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot \aleph \cdot \sum_{i=1}^n Y_i = \left(1 - \frac{H}{F}\right) - \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot (1 - \aleph) = \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot \aleph \quad (4.1.10)$$

Рассмотрим следующее, с учетом выражения (4.1.8):

$$Y_i = K_i \cdot \frac{\left[1 - \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot (1 - \aleph)\right] \cdot U_i}{\frac{H}{F} + K_i \cdot \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot \aleph}. \quad (4.1.11)$$

Отсюда

$$K_i \cdot U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph)\right) = Y_i \cdot \left(\frac{H}{F} + K_i \cdot \left(1 - \frac{H}{F}\right) \cdot \aleph\right). \quad (4.1.12)$$

В этом случае i -ю константу фазового равновесия можно представить в виде:

$$K_i = \frac{\frac{H}{F} \cdot Y_i}{\left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph)\right) \cdot U_i + \aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1\right) \cdot Y_i}. \quad (4.1.13)$$

II. В качестве эвристического вариационного шага, позволяющего получить замкнутую форму для квазиравновесного распределения компонентов при фиксированной степени превращения H/F , вводится эффективный функционал:

$$G\left(Y_i, \frac{H}{F}, \aleph\right) = \sum_{i=1}^n K_i - \lambda \left(\sum_{i=1}^n Y_i - 1 \right) \rightarrow \text{extr}, \quad (4.1.14)$$

экстремум которого ищется при условии нормировки состава внешней фазы (здесь λ – множитель Лагранжа).

Введенная функция G не тождественна классическому термодинамическому потенциалу, а используется как функционал квазиравновесного распределения компонентов при фиксированной степени превращения.

Условия экстремума

$$\frac{\partial G}{\partial Y_i} = 0, \quad (4.1.15)$$

дают:

$$\frac{\frac{H}{F} \cdot \left(U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right) + Y_i \cdot \aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right) \right) - \aleph \cdot Y_i \cdot \frac{H}{F} \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right)}{\left(U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right) + Y_i \cdot \aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right) \right)^2} = \lambda \quad (4.1.16)$$

Это выражение тождественно преобразуется к виду:

$$U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right) + Y_i \cdot \aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right) = \sqrt{\frac{H}{F \cdot \lambda} \cdot U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right)} \quad (4.1.17)$$

Отсюда выражается мольная доля i -го гидратообразующего компонента в оставшейся системе:

$$Y_i = \frac{\left(\sqrt{\frac{H}{F \cdot \lambda} \cdot U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right)} - U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right) \right)}{\aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right)} \quad (4.1.18)$$

Учитывая (4.1.6), (4.1.7) и (4.1.9), то есть:

$$\sum_{i=1}^n Y_i = \sum_{i=1}^n U_i = 1, \quad (4.1.19)$$

можно определить множитель Лагранжа:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right)} \cdot \frac{H}{F}}{\aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right)} &= 1 - \frac{\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph)}{\aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right)} = \\ &= 2 - \frac{H}{F \cdot \aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right)} = 2 - \frac{H}{\aleph \cdot (H - F)} \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

Отсюда

$$\sqrt{\frac{H}{F \cdot \lambda}} = \frac{\left(2 - \frac{H}{\aleph \cdot (H - F)} \right) \cdot \aleph \cdot \left(\frac{H}{F} - 1 \right)}{\sum_{i=1}^n \sqrt{U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right)}}. \quad (4.1.21)$$

Подставляя полученное выражение (4.1.21) в (4.1.18), имеем:

$$Y_i = \frac{\sqrt{U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right)}}{\sum_{i=1}^n \sqrt{U_i \cdot \left(\aleph + \frac{H}{F} \cdot (1 - \aleph) \right)}} \cdot \left(2 - \frac{H}{\aleph \cdot (H - F)} \right) - U_i \cdot \left(\frac{H}{\aleph \cdot (H - F)} - 1 \right) \quad (4.1.22)$$

Подстановка полученного соотношения (4.1.22) доли i -го гидратообразующего компонента в окружающей гидрат среде сначала в (4.1.13), а затем – в (4.1.5) и (4.1.6), приводит к нелинейному уравнению для параметра H/F – как отношению количества вещества, перешедшего в гидрат к исходному количеству гидратообразующего вещества в смеси.

III. Третий отправной момент – это рассмотрение функции

$g(\aleph) = \sum_{i=1}^n K_i \rightarrow \text{extr}$ от оставшегося «параметра» \aleph , который сам является функцией

ей (4.1.3) от τ и τ_p . Таким образом, возникает функционал:

$$G(\aleph) = \int g(\aleph(\tau, \tau_p)) dt d\tau_p$$

Далее, полагая, что функция \aleph имеет линейное разложение:

$$\aleph = \aleph_0 + \frac{\partial \aleph}{\partial \tau} \tau + \frac{\partial \aleph}{\partial \tau_p} \tau_p \quad (4.1.23)$$

из экстремального принципа Эйлера – Лагранжа имеем:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial g}{\partial \aleph'_\tau} + \frac{\partial}{\partial \tau_p} \frac{\partial g}{\partial \aleph'_{\tau_p}} = 0, \quad (4.1.24)$$

Штрихом обозначены производные: $\aleph'_\tau = \frac{\partial \aleph}{\partial \tau}$; $\aleph'_{\tau_p} = \frac{\partial \aleph}{\partial \tau_p}$

Тогда экстремаль (4.1.24) выступает в следующем виде:

$$2 \cdot g' + \left(\frac{\partial^2 \aleph}{\partial \tau^2} \tau^2 + \frac{\partial \aleph}{\partial \tau} \tau + \frac{\partial^2 \aleph}{\partial \tau_p^2} \tau_p^2 + \frac{\partial \aleph}{\partial \tau_p} \tau_p \right) \cdot g'' = 0 \quad (4.1.25)$$

Это уравнение с однородным дифференциальным оператором второго порядка:

$$D_{\tau, \tau_p} \aleph = - \frac{2g'(\aleph(\tau, \tau_p))}{g''(\aleph(\tau, \tau_p))} \quad (4.1.26)$$

Его решение может быть найдено в виде степенного ряда по переменной, равной отношению времен (τ/τ_p) , что соответствует теории физического подобия « π – теореме» (функция \aleph физически безразмерна).

В дальнейшем полученный вариационный формализм используется не как источник точной аналитической формы $\aleph(\tau/\tau_p)$, а как обоснование релаксационного характера ее зависимости от отношения характерных времен.

Описанный метод расчета позволяет определить количество поглощаемого гидратом вещества и его компонентный состав из исходной многокомпонентной смеси в процессе гидратообразования, когда система находится в неравновесном состоянии ($\aleph \neq 1$), а также в предельном равновесном состоянии ($\aleph = 1$), соответствующем окончанию этого процесса. Параметр \aleph трактуется как мера кинетической реализованности фазового превращения и связанного с ним перераспределения компонентов между фазами (рис. 4.1.1).

При $\aleph = 0$ фазовое превращение отсутствует ($\aleph = 0$), поэтому X_i не определены физически: в этом пределе показаны предельные линии, согласованные с составом внешней фазы $Y_i \rightarrow U_i$ (исходный состав смеси). При $\aleph \rightarrow 1$ – предельному равновесному состоянию. Представленная зависимость носит иллюстративный характер и отражает монотонность кинетического перехода (рис. 4.1.2).

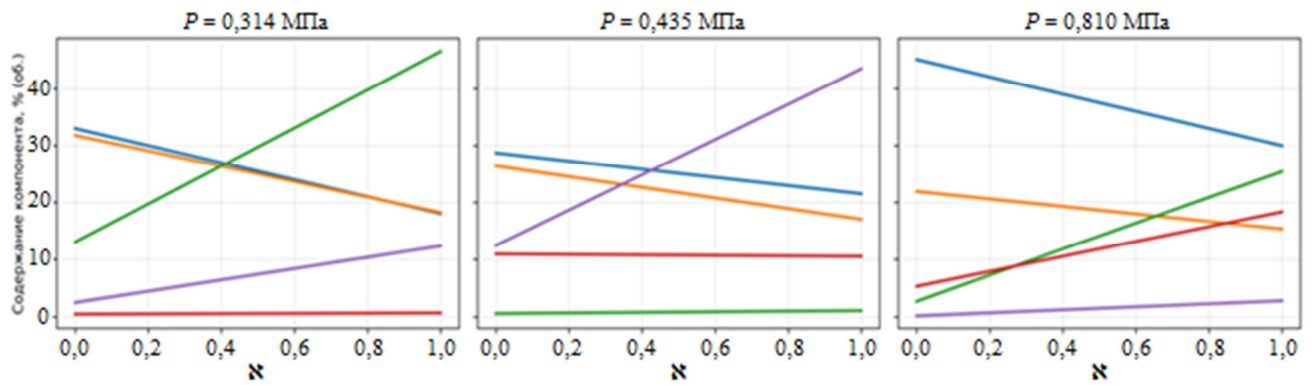


Рисунок 4.1.1 – Влияние параметра неравновесности K на состав гидратной фазы при $T = 273,1$ К и различных давлениях, линии синяя – CH_4 , оранжевая – C_2H_6 , зеленая – C_3H_8 , красная – C_3H_6 , фиолетовая – $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ по данным [3].

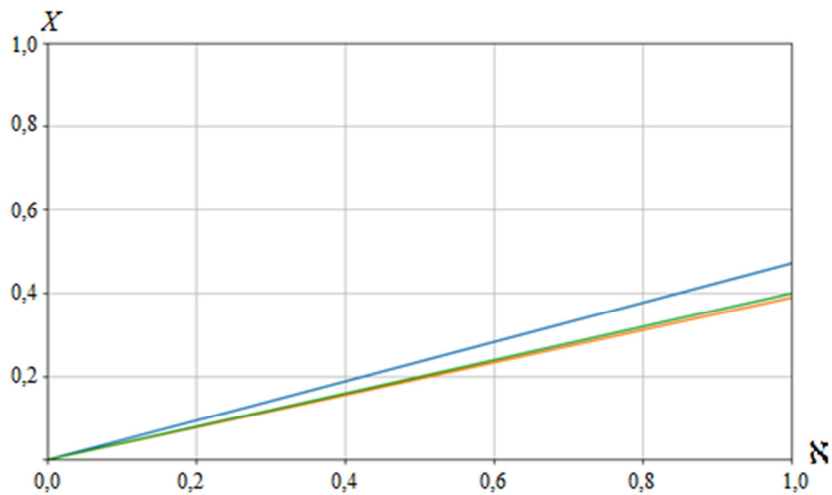


Рисунок 4.1.2 – Изменение доли метана X , перешедшего в гидратную фазу от параметра неравновесности K , линии характеризуют давление: синяя – 0,395 МПа, оранжевая – 0,486 МПа, зеленая – 0,810 МПа по данным [3].

Объединенный анализ экспериментальных данных [191, 293, 296] по трех- и четырехкомпонентным системам позволил выявить связь параметра селективного обогащения гидратной фазы:

$$\Psi = \frac{X_i - Y_i}{Y_i}. \quad (4.1.27)$$

с молярной поляризуемостью:

$$\Psi = 0,0065 \cdot \alpha_i - 0,0049 \cdot \alpha_i^2. \quad (4.1.28)$$

Максимум достигается при $\alpha \approx 6,6 \text{ \AA}^3$, что близко к молярной поляризуемости пропана (концептуально обсуждалось в п. 3.5). Тем не менее, в настоящей работе это соотношение рассматривается как эмпирическая тенденция селективного обогащения гидратной фазы, полученная по ограниченному набору трех- и четырехкомпонентных систем, а не как универсальный закон.

В общем виде параметр неравновесности \aleph задается как функция отношения характерного времени процесса к времени релаксации. Для замыкания модели используется простая релаксационная аппроксимация, согласованная с предельными условиями $\aleph \rightarrow 0$ при $\tau/\tau_p \rightarrow 0$ и $\aleph \rightarrow 1$ при $\tau/\tau_p \rightarrow \infty$:

$$\aleph = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\tau}{\tau_p}\right)^m\right] \quad (4.1.29)$$

$m \in \{1, 2\}$ задает тип релаксации.

Уравнение релаксационного типа (4.1.29) следует интерпретировать не как эмпирическую кинетическую зависимость, а как следствие стремления системы к минимуму термодинамического потенциала при наличии конечного времени перераспределения компонентов.

Характерное время τ отражает совокупное влияние:

- диффузионной подвижности молекул в водной матрице;
- степени заполнения полостей;
- перестроения водородной сетки.

Таким образом, τ является параметром, определяющим масштаб неравновесности фазового перехода, и соотношение его со временем достижения равновесного состояния представляет собой аналог числа Дамкелера:

$$Da_H = \frac{\tau}{\tau_p} \quad (4.1.30)$$

служащего критерием степени завершенности фазового превращения.

Тем самым, параметр \aleph отражает интегральное соотношение характерных времен массопереноса и тепловой релаксации.

В рассматриваемой постановке параметр неравновесности \aleph выступает как функция гидратного аналога числа Дамкелера, что позволяет непосредственно связать кинетическое описание процесса с термодинамическими характеристиками гидратообразующей системы. При этом \aleph характеризует не просто степень завершенности гидратообразования, а меру того, насколько текущая стадия фазового превращения успевает адаптироваться к перераспределению вещества и отводу тепловой энергии. В пределе $\aleph \rightarrow 1$ система приближается к режиму, при котором состав и фазовое состояние определяются главным образом термодинамикой. При $\aleph \rightarrow 0$ решающими становятся кинетические ограничения, а фазовый переход подавляется.

Тогда параметр неравновесности можно записать в виде:

$$\aleph = f(Da_H). \quad (4.1.31)$$

Величина числа Дамкелера определяет режим процесса и, тем самым, физический смысл введенного параметра \aleph :

- при $Da_H < 1$ скорость перераспределения компонентов и тепловой релаксации недостаточна для установления локального равновесия, рост гидрата ограничен массопереносом и теплоотводом;

- при $Da_H \approx 1$ наблюдается переходная область, в которой вклад внутренней кинетики фазового превращения и ограничений переноса становится сопоставимым, поэтому здесь возможны проявления метастабильных состояний;

- при $Da_H > 1$ характерное время фазового превращения превышает время достижения равновесного состояния, вследствие чего локальное распределение компонентов приближается к квазиравновесному, а скорость роста определяется преимущественно внутренней кинетикой фронта.

Иными словами, гидратный аналог числа Дамкелера задает соотношение между временем релаксации состава гидратной фазы и временем роста кристаллической структуры и, тем самым, определяет степень неравновесности структурной эволюции гидрата. При $Da_H \ll 1$ формирование гидратов происходит в существенно неравновесном режиме, когда локальный состав фронтальной области остается чувствительным к текущим ограничениям массо- и теплопереноса. При $Da_H \gg 1$, наоборот, состав на контакте растущей фазы успевает подстраиваться к квазиравновесно-

му распределению и наблюдаемая кинетика оказывается связанной, в первую очередь, со скоростью продвижения фронта роста и перестроением структуры.

Тем самым, система (4.1.1-4.1.26) описывает не только предельное равновесное распределение компонентов между фазами, но и их динамическое перераспределение при конечной скорости переноса. Нелинейность этого распределения обусловлена конкуренцией компонентов за заполнение малых и больших полостей гидратной структуры.

Параметр неравновесности \aleph , выраженный через гидратный аналог числа Дамкелера, обеспечивает переход от строго термодинамического описания, используемого в Главах II-III, к кинетически наблюдаемым режимам гидратообразования.

Полученная модель распределения задает состав включаемой и внешней фаз как функцию параметра неравновесности \aleph и констант фазового равновесия K_i . Модель применима для систем, в которых формирование гидрата не сопровождается образованием отдельной жидкой фазы гидратообразователя и сохраняется однородность среды.

Тем самым, формируются исходные условия для кинетических разделов: термодинамическая «склонность» к включению и текущий состав внешней фазы определяют величину движущей силы и доступность компонента у фронта роста. Полученные выражения позволяют определить состав гидратной фазы от степени превращения, что создает основу для последующего вывода скоростей роста гидрата в различных условиях.

В следующем разделе рассмотрены характерные режимы роста гидратной фазы, согласованные с блоком распределения компонентов.

4.2 Тепло- и массоограниченные режимы роста гидратной фазы

Формирование гидратной фазы представляет собой локальный фазовый переход первого рода, сопровождающийся выделением теплоты и перераспределением компонентов.

Пространственная эволюция гидратного фронта определяется конкуренцией:

- термодинамического выигрыша при образовании 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 контактную поверхность),
- диффузионно-теплопроводностный режим (теплопередачи через стенку),
- термодинамически индуцированный режим (дросселирование, адиабатическое расширение).

В центре рассмотрения – скорость роста гидратной фазы как результат конкуренции термодинамической движущей силы и ограничений тепло- и массопереноса в приконтактной области.

Вопросы кинетики рассматривались автором в работах [320-330].

Используя разработанные в Главах II и III модели и методы расчетов, исследовались характеристики кинетики процесса роста гидратов в различных термо- и гидрогазодинамических условиях (характер теплоотвода, масштаб контактной области, режим насыщения и интенсивность перемешивания).

4.2.1 Контактный режим

Режим непосредственного контакта газа с водой или льдом соответствует межфазному росту гидратной фазы в двухфазной системе, когда скорость образования гидрата определяется интенсивностью отвода теплоты, выделяющейся при фазовом превращении на межфазной поверхности. Такой режим реализуется как в природных, так и в технологических газожидкостных системах.

В приближении теплового контроля скорость образования гидратов в молярной форме при непосредственном контакте, может быть оценена по формуле:

$$W = \frac{N}{\Delta H}, \quad (4.2.1)$$

где ΔH – тепловая энергия (2.3.25), выделяемая при образовании гидратов, Дж/моль; N – количество тепловой энергии, отводимой от системы в процессе образования гидрата в единицу времени, Дж/с:

$$N = K_T \cdot S \cdot (T_p - T), \quad (4.2.2)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К); S – площадь контакта газа с водой или льдом, м²; T_{eq} , T – температуры равновесная и гидратообразующей системы, К.

Таким образом, в рассматриваемом режиме рост гидрата является теплоотвод-ограниченным процессом, а его скорость определяется величиной межфазного теплового потока и удельным тепловым эффектом гидратообразования.

Подставляя (4.2.2) в (4.2.1), получаем выражение для скорости роста гидрата:

$$W = \frac{K_T \cdot S \cdot (T_{eq} - T)}{\Delta H}. \quad (4.2.3)$$

Коэффициент K_T является эффективной характеристикой межфазного теплообмена и учитывает режим теплопередачи, гидродинамическое состояние системы и состав контактирующих фаз.

В системах, содержащих наряду с водой вторую жидкую фазу, эффективный коэффициент теплопередачи может быть аппроксимирован через вклад отдельных межфазных контактов газа с водой и органической жидкостью (в частности, углеводородным конденсатом или нефтью):

$$K_T = X_W \cdot K_{T_W} + X_O \cdot K_{T_O}, \quad (4.2.4)$$

где X_W , X_O – концентрации воды и органической жидкости в системе; K_{T_W} , K_{T_O} – коэффициенты теплопередачи от газа к воде и органической жидкости.

Скорость роста гидратов напрямую зависит от площади контакта газа с водой или льдом S . Рост гидрата интенсифицируется с ее увеличением.

На рис. 4.2.1 приведены графические зависимости изменения относительной скорости роста гидрата метана $\bar{W} = W_i / W_0$ ($W_0 = 0,0005$ моль/с) от изменения относительной площади контакта $\bar{S} = S_i / S$ ($S_0 = 1$ м²) при разности температур

$\Delta T = T_p - T = 3 \text{ К}$ в стационарных условиях, для которых коэффициент теплопередачи принят равным $2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

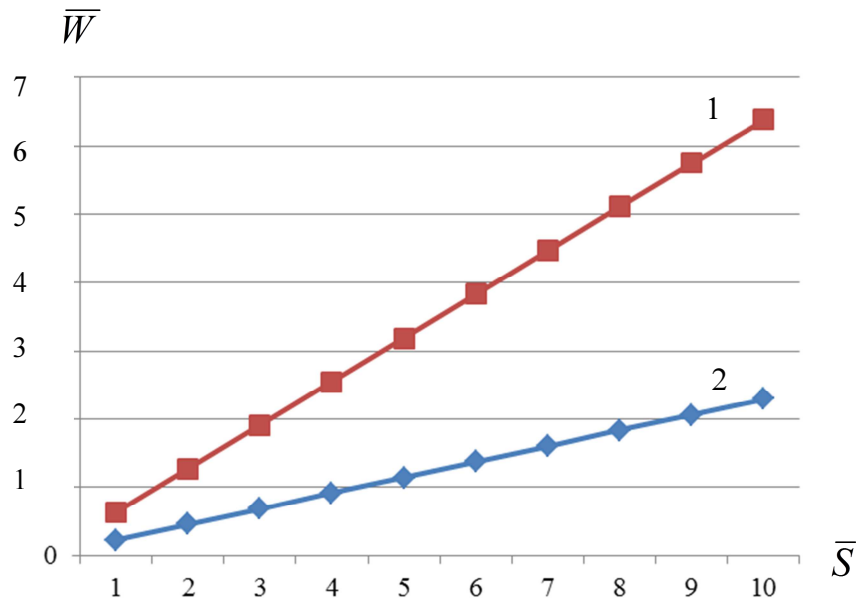


Рисунок 4.2.1 – Зависимости относительной скорости роста гидрата метана от изменения относительной площади контакта

\bar{W} – относительная скорость роста гидрата; \bar{S} – относительная площадь контакта; 1 – образование гидрата из льда; 2 – образование гидрата из воды

Из рис. 4.2.1 видно, во-первых, что скорость возрастает линейно с увеличением \bar{S} , во-вторых, скорость образования гидрата из льда выше, чем из воды.

Для уменьшения скорости образования гидратов, согласно уравнению (4.2.2) необходимо уменьшать площадь контакта газа с жидкостью и подбирать такие гидрогазодинамические условия, при которых коэффициент теплопередачи будет минимален. В статических условиях при уменьшении коэффициента теплопередачи скорость гидратообразования существенно снижается, что подтверждается экспериментальными данными [4].

На скорость роста гидратов влияет разность температур $\Delta T = (T_p - T)$. Чем больше эта величина, тем выше скорость образования гидратов. В работах [41; 331] приводятся значения порядка $0,05 - 0,7 \text{ мм/с}$ (в статических условиях) в зависимости от величины ΔT .

После перекрытия всей свободной поверхности вода – газ гидратной пленкой толщиной 5–10 мкм [332; 333], коэффициент теплопередачи резко уменьшается и поэтому скорость роста гидратов замедляется и составляет примерно $(0,28 - 0,83) \cdot 10^{-3}$ мм/с [41]. Уменьшение скорости, возможно, объясняется тем, что вода, контактирующая с газом над пленкой гидрата, поступает снизу за счет капиллярных сил сквозь гидратную пленку медленно. По мере роста пленки скорость образования гидрата экспоненциально уменьшается практически до нуля. К моменту окончания гидратообразования толщина пленки увеличивается до 50–150 мкм.

Для газов, растворимых в воде (например, CO_2), предельная толщина гидратной пленки, образующейся на межфазной поверхности гидратообразователь – вода, имеет значение порядка 800 мкм [144]. Скорости роста пленки гидратов метана [41; 331], этана [41], двуокиси углерода [49] на межфазной поверхности чистая вода – газ при $\Delta T = 3$ К приведены в табл. 4.2.1.

Таблица 4.2.1 – Скорость роста слоя гидратов при постоянной $\Delta T = 3$ К

Система	Положение пленки	Источник данных	Скорость роста пленки кристаллизации гидратов, мкм/с
вода – метан	межфазная поверхность вода-газ	[41]	60–200 (в зависимости от давления)
вода – метан	межфазная поверхность вода-газ	[331]	90
вода – этан	межфазная поверхность вода-газ	[41]	90–180 (в зависимости от давления)
вода – CO_2	межфазная поверхность вода-жидкий CO_2	[49, 334]	$2-3 \cdot 10^3$ (в зависимости от давления)

В отличие от классических задач кристаллизации, в гидратных системах тепло выделяется в среде с переменной проницаемостью и изменяющейся морфологией межфазной границы, что приводит к нелинейной зависимости скорости роста от толщины гидратного слоя.

ΔT в какой-то мере характеризует процесс отвода тепла. Необходимое время для образования 1 моля гидрата определяется из (4.2.1). При $\Delta H = \text{const}$, изменяя отвод тепла N от гидратообразующей системы, увеличивается или уменьшается время роста гидрата. Это осуществляется:

- отводом тепла от системы через стенку;
- изоэнтальпийным расширением газа, содержащего воду в парообразном и капельном состоянии (эффект Джоуля-Томпсона);
- изоэнтропийным расширением газа, содержащего воду в парообразном и капельном состоянии (адиабатическое расширение).

4.2.2 Режим теплопроводностного ограничения

Режим отвода тепла через стенку соответствует росту фронта фазового перехода в условиях внешнего теплового сопротивления. При этом скорость гидратообразования определяется тем, насколько быстро выделяющаяся теплота может быть отведена из приконтактной области, т. е. задается связкой кинетики превращения и квазистационарного теплопереноса. Такая постановка характерна для ряда природных и техногенных ситуаций: например, в стволах скважин, в интервалах многолетнемерзлых пород, в трубопроводах, охлаждающихся внешней средой, теплообменном и в сепарационном оборудовании систем сбора и подготовки углеводородов.

Количество тепловой энергии, отводимой от гидратообразующей системы через стенку в единицу времени рассчитывается по формуле:

$$N_{cm} = K_{cm} \cdot S_{cm} \cdot \Delta T, \quad (4.2.5)$$

где S_{cm} – площадь поверхности стенки, через которую от гидратообразующей системы отводится тепло, м²; ΔT – разность температур между гидратообразующей системой и охлаждающим агентом, К; K_{cm} – эффективный коэффициент теплопередачи от системы через стенку, Вт/(м²·К).

Коэффициент теплопередачи от гидратообразующей системы через стенку определяется из уравнения:

$$K_{cm} = \left[\frac{1}{k_{T_1}} + \sum \left(\frac{\delta}{\lambda} \right)_i + \frac{\delta_e}{\lambda_2} + \sum r_{z_i} + r_m + \frac{1}{k_{T_2}} \right]^{-1}, \quad (4.2.6)$$

где k_{T_1} , k_{T_2} – коэффициенты теплоотдачи для гидратообразующей системы и хладагента, Вт/(м²·К); $\sum (\delta / \lambda)_i$ – сумма термических сопротивлений всех слоев, из которых состоит стенка, (м²·К)/Вт; δ_i – толщина каждого слоя, м; λ_i – коэф-

коэффициент теплопроводности каждого i -го слоя стенки, Вт/(м·К); δ_2 – толщина слоя гидрата, образующегося на стенке, м; λ_2 – коэффициент теплопроводности гидратного слоя, Вт/(м·К); $\sum r_s$ – сумма термических сопротивлений отложений, (м²·К)/Вт; r_m – термическое сопротивление хладагента, (м²·К)/Вт.

Записав суммарное термическое сопротивление слоя «стенка–гидрат–фаза» (4.2.6), можно выделить роль теплопроводности самого гидратного слоя, что приводит к естественному введению эффективного числа Био для гидратной системы:

$$Bi_H = \frac{k_T \cdot \delta_2}{\lambda_2}, \quad (4.2.7)$$

Здесь k_T трактуется как эффективный коэффициент теплоотдачи на внешней границе гидратного слоя, а δ_2 – характерная толщина слоя гидрата.

Величина Bi_H вводится как эффективный теплофизический критерий гидратного слоя и используется далее для качественной и количественной оценки смены внешне- и внутренне-ограниченных режимов теплоотвода.

В зависимости от величины Bi_H реализуются различные режимы тепломассообмена:

- $Bi_H \ll 1$ – сопротивление сосредоточено в теплоотдаче, слой гидрата практически изотермичен, скорости роста определяются внешними условиями;

- $Bi_H \gg 1$ – гидратный слой доминирует в сопротивлении теплопередаче, возникают предпосылки к формированию термически экранированного режима, связанного с метастабильным состоянием;

- $Bi_H \approx 1$ – переходная область, соответствующая частичной стабилизации.

На рис. 4.2.2 представлена зависимость числа Био для теплообмена через слой гидрата. При толщине гидратного слоя порядка 1–2 мм число Био становится сравнимым с единицей, что указывает на сопоставимые сопротивления теплопередаче внутри слоя и на его внешней границе. При $Bi_H \gg 1$ температурный градиент концентрируется внутри гидрата, что усиливает роль теплопроводности и обосновывает включение соответствующих членов в кинетическое описание.

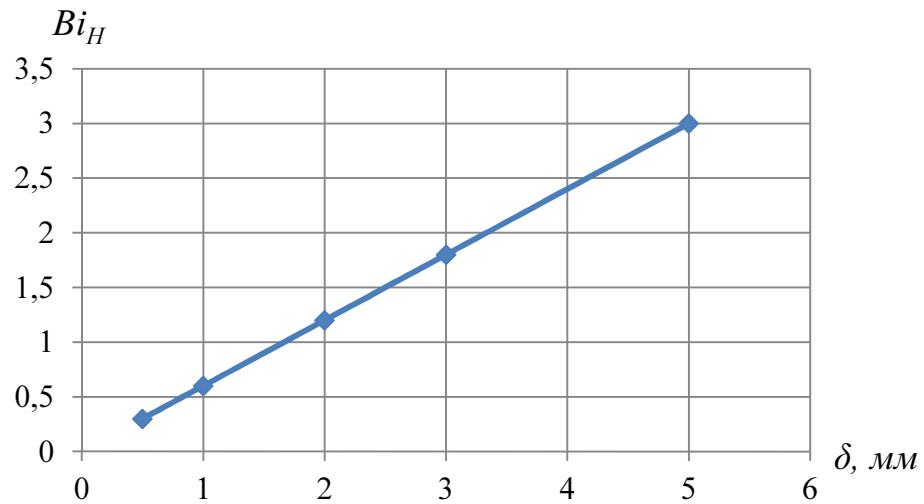


Рисунок 4.2.2 – Зависимости числа Био для теплопереноса через слой гидрата (эффективная теплопроводность $0,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) при конвективной теплоотдаче порядка $300 \text{ Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ и толщиной δ (мм))

Таким образом, число Био Bi_H составляет основу для дальнейшего анализа метастабильности. Именно при $Bi_H \gg 1$ создаются предпосылки к формированию термически экранированного режима, который является одним из факторов самоконсервации/консервации (см. далее в Главе V).

Тепловая проводимость через стенку зависит от рода теплоносителя, его температуры и скорости, а также от материала стенки, температуры окружающей среды и длительности работы без очистки от загрязнений, т. е. в конечном итоге от рода осадка. Введение Bi_H позволяет трактовать наблюдаемое замедление W при увеличении толщины осадков как теплофизическое следствие изменения структуры сопротивлений теплопередаче.

Для ледяного слоя ($\lambda \approx 2,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) число Био при тех же L и α уменьшается примерно в 4-5 раз, что соответствует существенно меньшему термическому сопротивлению. Для органических отложений ($\lambda \approx 0,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) Bi_H , напротив, возрастает примерно в 2–3 раза по сравнению с гидратом. Это подчеркивает, что гидраты занимают промежуточное положение между льдом и органическими слоями по влиянию на теплопередачу и требуют отдельного теплофизического рассмотрения.

Формула (4.2.1) для расчета скорости образования гидрата при отводе тепла через стенку с учетом (4.2.6) и (4.2.7) имеет вид:

$$W = \frac{S_{cm} \cdot \Delta T}{H} \cdot \left[\frac{1}{k_{T_1}} + \sum \left(\frac{\delta}{\lambda} \right)_i + \frac{\delta_z}{\lambda_z} + \sum r_{z_i} + r_m + \frac{1}{k_{T_2}} \right]^{-1}. \quad (4.2.8)$$

В случае присутствия в гидратообразующей системе асфальтенов, смол, парафинов при определенных термобарических условиях и гидрогазодинамических режимах течения на стенках образуются отложения, обладающие высоким термическим сопротивлением. Это в конечном итоге приводит к увеличению времени образования гидратов. В случае присутствия солей и механических примесей, обладающих низким термическим сопротивлением, и отложения их на стенке, время образования гидратов уменьшается.

4.2.3 Термодинамически индуцированный режим

Термодинамически индуцированный режим реализуется в тех случаях, когда гидратообразующая система смещается в область устойчивости гидратной фазы за счет внутреннего охлаждения потока при снижении давления, а не только за счет внешнего отвода теплоты. К основным механизмам такого смещения относятся дросселирование и адиабатическое расширение влажного газа.

Образование гидратов в условиях дросселирования влажного газа наблюдается в призабойной зоне скважин, при значительных перепадах пластового и забойного давлений, в различных дроссельных устройствах (штуцерах), например, устанавливаемых на устьях скважин, в установках низкотемпературной сепарации.

В режиме дросселирования ключевым фактором является понижение температуры влажного газа вследствие эффекта Джоуля–Томсона. Для последующей оценки скорости гидратообразования удобно использовать энергетический эквивалент этого охлаждения:

$$\Delta I = C_p \cdot \zeta \cdot (P_0 - P), \quad (4.2.9)$$

где P_0, P – давление газа до дросселирования и после него, Па; ζ – интегральный эффект Джоуля–Томсона, К/Па; C_p – эффективная изобарная теплоемкость влажного газа, Дж/(моль·К):

$$C_p = C_{p_g} \cdot Y_g + C_{p_w} \cdot Y_w, \quad (4.2.10)$$

где Y_g, Y_w – мольные доли газа и водяного пара во влажном газе; C_{P_g}, C_{P_w} – их изобарные теплоемкости, Дж/(моль·К).

Величина ΔI в (4.2.9) трактуется как энергетический эквивалент температурного снижения потока при дросселировании, используется для оценки термодинамической движущей силы гидратообразования и не отождествляется со строгим изменением энтальпии потока в идеализированном изоэнтальпийном процессе.

Скорость образования гидратов:

$$W_\varepsilon = \frac{G \cdot C_P \cdot [T_P - T - \zeta \cdot (P_0 - P)]}{H}, \quad (4.2.11)$$

где G – расход газа, моль/с.

Уравнение (4.2.11) применимо при условии положительного коэффициента Джоуля–Томсона и квазистационарности потока. При смене знака коэффициента охлаждения не реализуется, что исключает индукцию гидратообразования данным механизмом. Графически процесс роста гидратов отражен на рис. 4.2.3, 4.2.4.

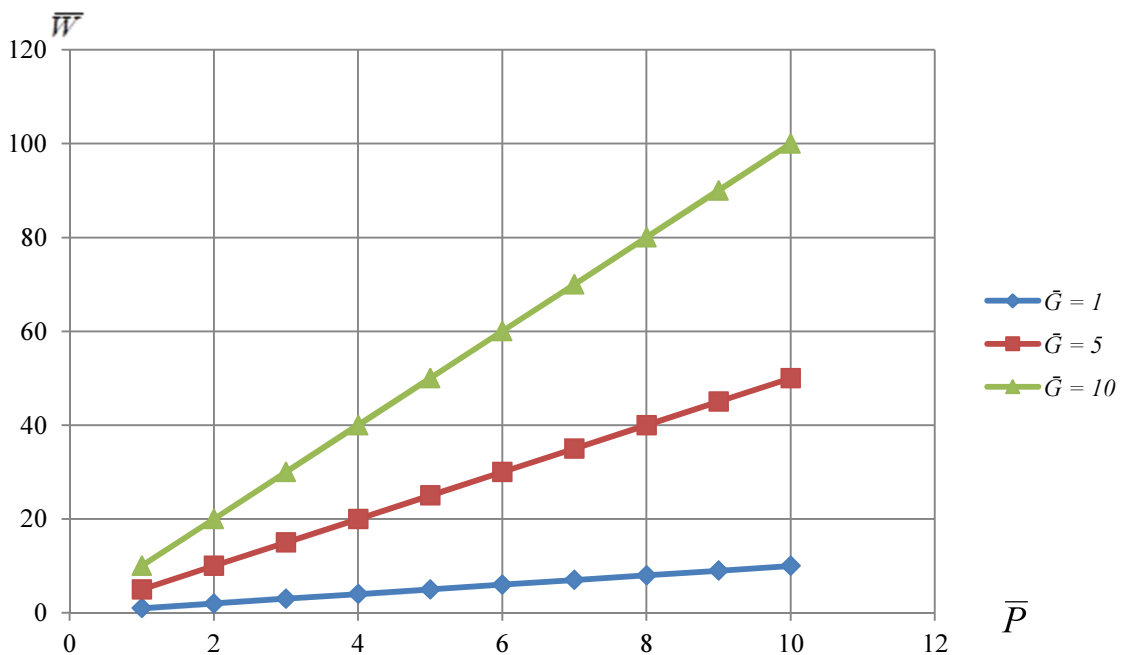


Рисунок 4.2.3 – Зависимости относительной скорости роста гидрата метана от относительного перепада давления \bar{P} газовой фазы при фиксированных относительных расходах газовой фазы \bar{G} ($G_0 = 1$ моль/с)

$\bar{P} = (P_0 - P_c) / P$ – относительный перепад давления газовой фазы; $\bar{G} = G_i / G_0$ – относительный расход газовой фазы; \bar{W} – относительная скорость роста гидрата метана

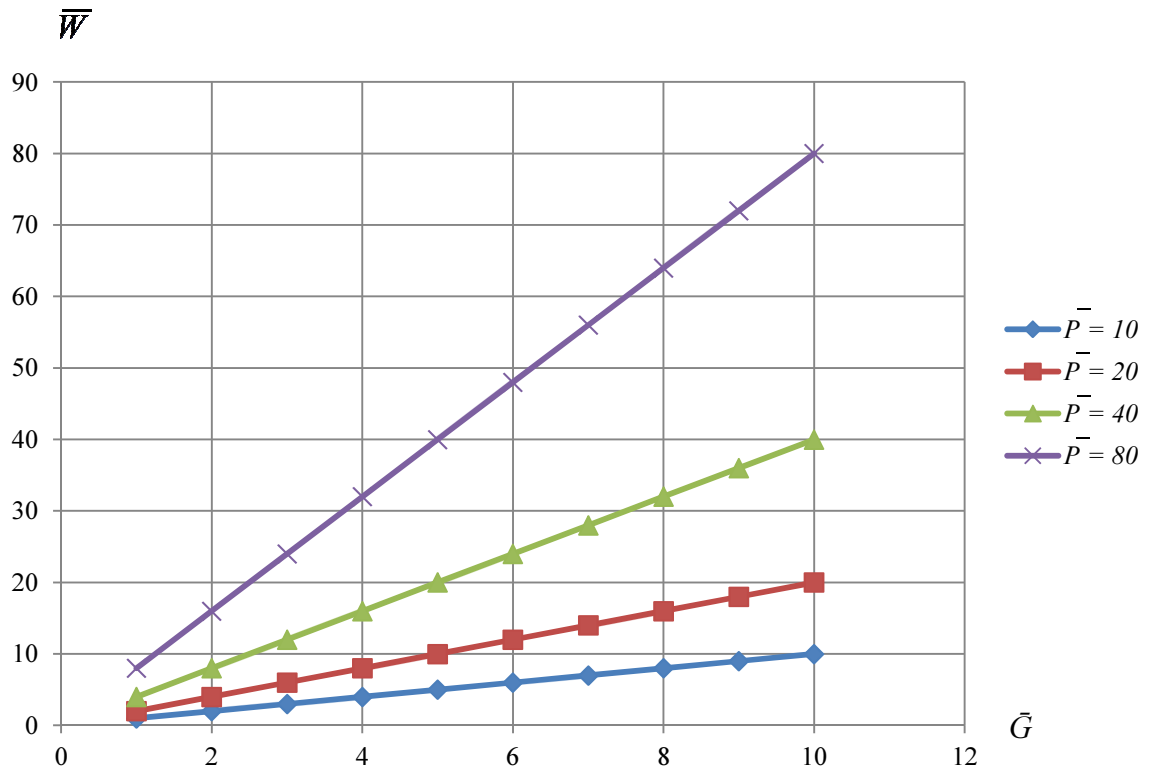


Рисунок 4.2.4 – Зависимости относительной скорости \bar{W} роста гидрата метана от относительного расхода газовой фазы \bar{G} при фиксированных относительных разностях давления \bar{P}

Таким образом, в рассматриваемом режиме рост гидратной фазы индуцируется не прямым внешним теплоотводом, а снижением температуры потока при перепаде давления.

4.2.4 Адиабатический режим

Адиабатический режим гидратообразования реализуется в тех случаях, когда переохлаждение системы формируется за счет быстрого расширения влажного газа при ограниченном теплообмене с окружающей средой. В терминах фазового превращения это соответствует быстрому смещению системы в область повышенной термодинамической движущей силы гидратообразования при ограниченном времени на перераспределение компонентов и тепла.

В первом приближении адиабатический режим рассматривается как квазиэнтропийное расширение влажного газа. Практически такой режим реали-

зуются при быстром расширении потока в детандерах и соплах. Частным и наиболее интенсивным случаем адиабатического режима является расширение газа в сверхзвуковых соплах, где охлаждение потока усиливается за счет больших скоростей истечения и малого характерного времени процесса.

На рисунке 4.2.5 представлена фотография гидратообразования при сверхзвуковом истечении газа, полученная автором [335].

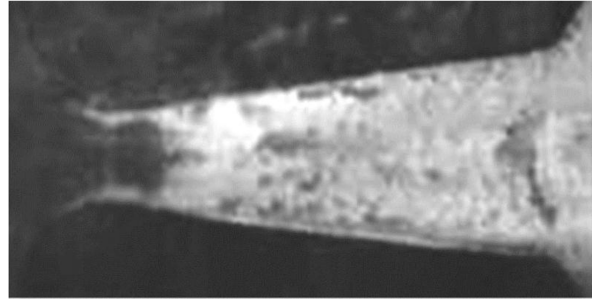


Рисунок 4.2.5 – Образование гидратов при сверхзвуковом истечении газа

В приближении квазиизоэнтропийного адиабатического расширения влажного газа [336] происходит изменение температуры, описываемое уравнением:

$$T_a = T \cdot \left[1 - \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right], \quad (4.2.12)$$

где P_0, P – давление газа до и после расширения, Па; γ – показатель адиабаты влажного газа:

$$\gamma = \gamma_g \cdot Y_g + \gamma_w \cdot Y_w, \quad (4.2.13)$$

где γ_g, γ_w – показатели адиабаты сухого газа и водяного пара.

Скорость образования гидратов

$$W_a = \frac{G \cdot C_p \cdot (T_p - T_a)}{H} = \frac{G \cdot C_p \cdot \left\{ T_p - T \cdot \left[1 - \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right] \right\}}{H}. \quad (4.2.14)$$

В соплах расширение газа происходит со сверхзвуковой скоростью, а снижение температуры расширившегося газа зависит от числа Маха (M_a):

$$T_a = \frac{T}{1 + 0,5 \cdot M_a^2 \cdot (\gamma - 1)}. \quad (4.2.15)$$

На рис. 4.2.6 представлены графические зависимости относительной скорости роста гидрата от степени расширения газа (метана) при фиксированных значениях относительного расхода.

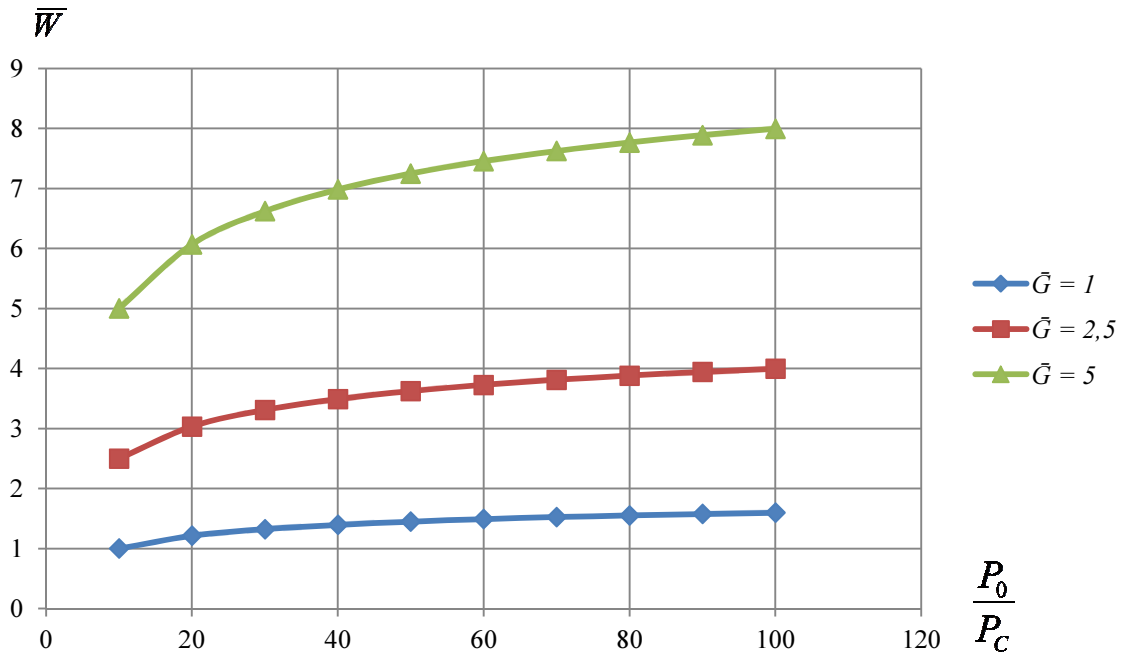


Рисунок 4.2.6 – Зависимости относительной скорости роста \bar{W} гидрата от степени расширения газа (метана) при фиксированных значениях относительного расхода \bar{G}

\bar{W} – относительная скорость роста гидрата; P_0 / P_C – от степени расширения газа; $\bar{G} = G_i / G_0$ – относительный расход газовой фазы

Скорость образования гидратов с учетом (4.2.15):

$$W_a = \frac{G \cdot C_p \cdot (T_p - T_a)}{H} = \frac{G \cdot C_p \cdot \left[T_p - \frac{T}{1 + 0,5 \cdot M_a^2 \cdot (\gamma - 1)} \right]}{H}. \quad (4.2.16)$$

В условиях сверхзвукового истечения характерное время охлаждения уменьшается, что способствует росту Da_H и переходу системы в кинетически реализуемый режим ($Da_H \gg 1$).

Таким образом, адиабатическое расширение соответствует режиму термодинамически индуцированного переохлаждения, при котором скорость гидратообразования определяется не внешним теплоотводом, а внутренним снижением температуры потока. При уменьшении характерного времени охлаждения кинетическая реализуемость фазового превращения возрастает, что соответствует переходу системы к режимам с большими значениями Da_H .

Обобщая, можно констатировать, что согласно уравнениям (4.2.3), (4.2.8), (4.2.11), (4.2.14), (4.2.16) скорость образования гидратов может существенно различаться, и зависит от типа процессов, происходящих при охлаждении гидратообразующей системы.

4.3 Обобщение установленных зависимостей

В разделе 4.2 описаны кинетические сценарии, отличающиеся способом реализации переохлаждения и масштабом контактной области. Введение теплофизических безразмерных параметров – числа Дамкелера Da_H и Био Bi_H – позволяет привести все частные механизмы образования гидрата (контактный рост, рост при дросселировании, отводе тепла через стенку, в детандерах) к единой классификации режимов, основанной на балансе тепловых, диффузионных и внутренних энергетических факторов.

Это обеспечивает глубокую физическую интерпретацию уравнений и демонстрирует связь кинетики роста гидрата с универсальными критериями теплофизики фазовых переходов.

Таким образом, различные способы переохлаждения (непосредственный контакт, через стенку, дросселирование, расширение) приводят к одной и той же структуре задачи: фронт фазового превращения с конкуренцией теплового и диффузионного ограничений.

Для сопоставления этих сценариев и выделения лимитирующих факторов далее введены обобщающие безразмерные группы и построена карта режимов.

4.3.1 Обобщение роли тепло-и массообмена

Анализ различных режимов гидратообразования (дресселирование, рост пленки, образование из пузырька, теплоотвод через стенку) показывает, что независимо от механизма массопереноса основным лимитирующим фактором во многих практически важных режимах оказывается тепловой режим.

В каждом частном случае фронт фазового перехода распространяется лишь настолько быстро, насколько система способна отводить теплоту образования гидрата. Таким образом, процесс гидратообразования представляет собой типичный нестационарный теплоограниченный фазовый переход, аналогичный фронтальной кристаллизации льда и другим процессам с движущимся тепловым фронтом.

Это позволяет интерпретировать кинетические уравнения Главы IV в рамках единой теплофизической концепции: скорость образования гидрата определяется минимумом между скоростью массо- и теплопереноса.

Для количественного сопоставления энергетических аспектов процессов образования и роста гидратной фазы с условиями тепло- и массообмена целесообразно ввести безразмерный параметр, характеризующий соотношение между запасом тепловой энергии среды и скрытой теплотой фазового превращения. В классической теории фазовых переходов такую роль выполняет число Стефана, широко применяемое при анализе фронтальной кристаллизации и плавления.

В контексте процессов гидратообразования, отличающихся сложной структурой фазового перехода и наличием промежуточных состояний, вводится гидратный аналог числа Стефана, определяемый в виде:

$$Ste_H = \frac{C_{P_{ef}} \cdot \Delta T}{\Delta H}, \quad (4.3.1)$$

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

Введенный параметр Ste_H отражает энергетическую характеристику продвижения фазового фронта и позволяет выделить режимы гидратообразования:

- $Ste_H \ll 1$ скрытая теплота фазового перехода существенно превышает запас тепловой энергии среды, рост гидратной фазы протекает в режиме, близком к идеальному фазовому превращению, чувствительном к скрытой теплоте фазового

превращения и условиям теплоотвода (при совместном анализе с Da_H это позволяет различать тепло- и массоограниченные режимы);

- $Ste_H \sim 1$ вклад нагрева (или охлаждения) среды становится соизмеримым с теплотой гидратообразования, рост гидрата чувствителен к условиям теплоотвода, что приводит к формированию переходных режимов и повышенной роли метастабильных состояний (см. далее, в Главе V);

- $Ste_H > 1$ среда обладает высокой энергетической инерционностью по отношению к фазовому превращению, этот режим не означает подавления роста, но указывает на необходимость учитывать совместно тепловое сопротивление и кинетические ограничения переноса.

На рис. 4.3.1 представлена температурная зависимость гидратного аналога числа Стефана для ряда типичных гидратообразователей.

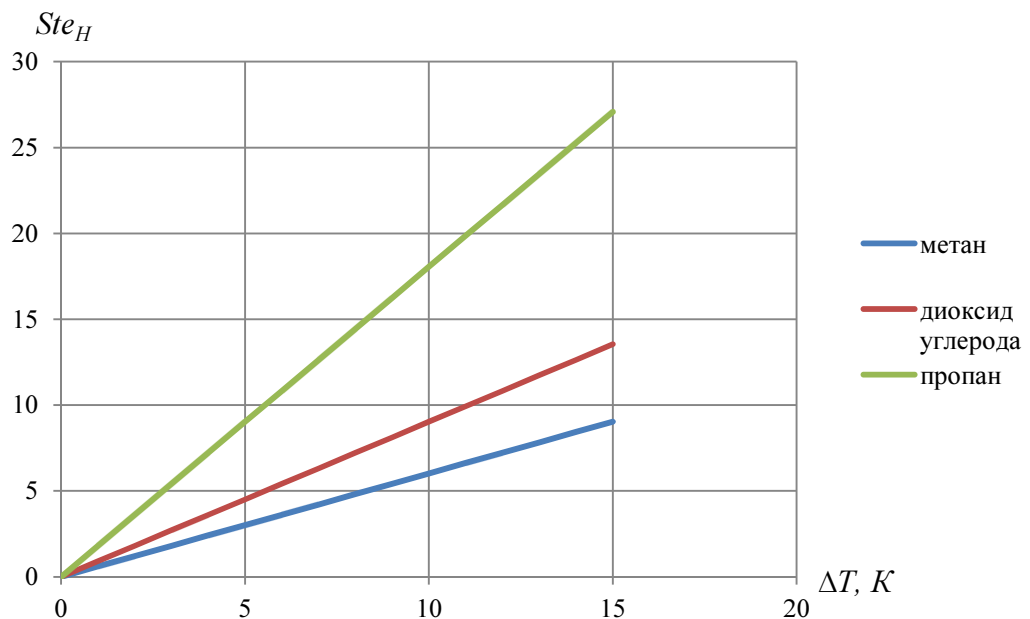


Рисунок 4.3.1 – Зависимость числа Стефана от степени переохлаждения для гидратов метана, диоксида и пропана

Видно, что при одинаковом переохлаждении величина Ste_H существенно различается, что отражает различия в энергетической «инерционности» гидратной структуры. Это позволяет использовать Ste_H в качестве универсального параметра

для классификации режимов роста и самоконсервации газовых гидратов. Например, для CH_4 при $\Delta T = 5$ К и характерных теплофизических параметрах получаем $Ste_H \approx 3,5$, тогда как для C_3H_8 при тех же условиях $Ste_H \approx 8,5$, что указывает на более выраженную энергетическую инерционность гидрата пропана.

Таким образом, параметр Ste_H естественным образом дополняет критерии Bi_H и Da_H , замыкая описание процессов гидратообразования в рамках единого энергетико-кинетического подхода. Если Bi_H характеризует способность системы отводить теплоту фазового превращения, а Da_H – отношение характерного времени фазового превращения к времени релаксации состава и теплового состояния системы, то Ste_H определяет, насколько энергетически реализуем сам фазовый переход в заданных термобарических условиях.

4.3.2 Обобщенная форма скорости гидратообразования

Ранее было показано, что в уравнениях вида (4.2.3), (4.2.8), (4.2.11), (4.2.14), (4.2.16) скорость гидратообразования определяется не абсолютными значениями давления и температуры, а величиной вида:

$$\Delta\Phi = \Phi(P, T) - \Phi_{eq}, \quad (4.3.2)$$

где Φ и Φ_{eq} – любая эквивалентная форма термодинамического потенциала (фугитивность, равновесная температура) и ее равновесное значение.

В последующих графических представлениях при фиксированном составе и давлении в качестве эффективной меры движущей силы используется переохлаждение ΔT , пропорционально отражающее изменение $\Delta\Phi$.

В качестве обобщающей интерполяционной безразмерной формы, согласованной с правильными предельными режимами при малых и больших Da_H , Bi_H и Ste_H , скорость роста может быть записана как

$$W^* = \frac{Da_H}{1 + Da_H} \cdot \frac{Bi_H}{1 + Bi_H} \cdot \frac{Ste_H}{1 + Ste_H}, \quad (4.3.3)$$

что отражает совместное влияние кинетического, теплового и энергетического ограничений.

Это позволяет интерпретировать кинетику роста как функцию термодинамической движущей силы, определяемой молекулярными параметрами гидратообразователя (энергия поглощения, поляризуемость) из Глав II–III. Тем самым, кинетические и равновесные модели объединяются в единую термодинамическую схему.

Анализ уравнений кинетики роста гидрата, рассмотренных в разделе 4.2, показывает, что независимо от механизма массопереноса скорость процесса определяется относительным вкладом двух сопротивлений: теплового (отвод выделяемой теплоты гидратообразования) и диффузионного (подвод молекул гидратообразователя к фронту роста).

На рис. 4.3.2 представлена обобщенная параметрическая диаграмма в безразмерных координатах зависимости скорости роста гидрата от степени переохлаждения ΔT при различных значениях гидратного аналога числа Био Bi_H .

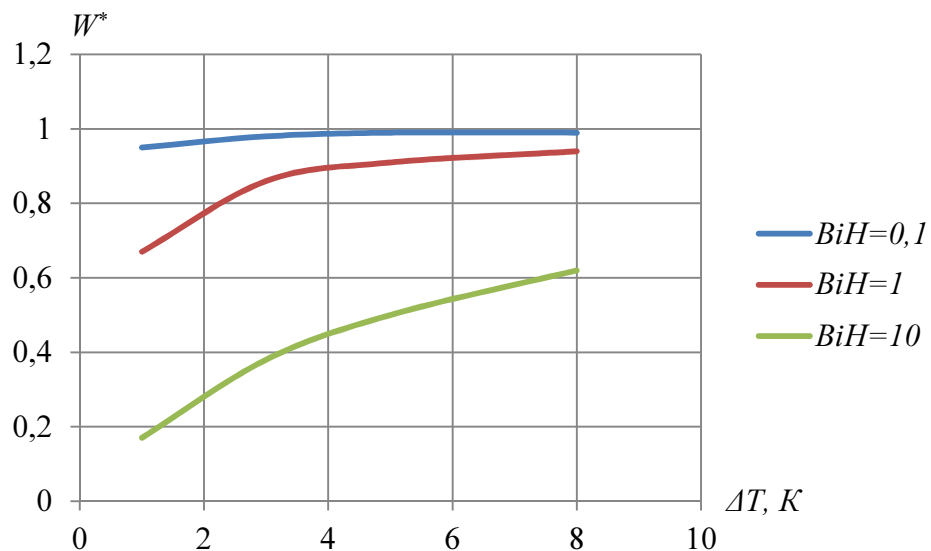


Рисунок 4.3.2 – Обобщенная зависимость относительной скорости роста гидрата от степени переохлаждения системы ΔT при различных значениях Bi_H

При малых значениях Био $Bi_H \approx 0,1$ тепловое сопротивление почти не лимитирует процесс. В этом случае даже при сравнительно небольшой термодинамической движущей силе достигаются сравнительно высокие значения относительной скорости роста, а при $\Delta T \geq 3$ К процесс практически выходит на режим полной реа-

лизации, когда $W^* \rightarrow 1$. Это означает, что в области малых значений Bi_H увеличение ΔT почти непосредственно переходит в рост скорости гидратообразования.

При значениях Био $Bi_H \sim 1$ теплоперенос начинает заметно влиять на кинетику процесса. Рост скорости с увеличением ΔT сохраняется, однако зависимость становится менее «крутой»: по мере увеличения движущей силы прирост переохлаждения дает меньший вклад в величину безразмерной скорости.

При повышенных значениях $Bi_H \sim 10$ процесс становится явно теплоограниченным. Даже при повышенном переохлаждении безразмерная скорость не превышает 0,62, что указывает на доминирующую роль температурного сопротивления через гидратный слой (в этом случае, например, для длюя гидрата метана 10 мм, при 281 К и 5,8 МПа и теплопроводности 0,68 Вт/м·К). В этой области дальнейшее увеличение термодамической движущей силы уже не приводит к пропорциональному ускорению роста, поскольку основное ограничение задается не величиной ΔT как таковой, а возможностью системы отводить выделяющуюся тепловую энергию.

Следовательно, гидратный аналог числа Био характеризует степень тепловой реализуемости процесса. При малых Bi_H скорость роста определяется, главным образом, величиной термодамической движущей силы, тогда как при больших значениях Bi_H предельная скорость задается возможностью отвода теплоты и теплоперенос становится лимитирующим фактором.

Сравнение параметров Bi_H для метана и пропана показывает, что для метана наблюдается преимущественно тепло-ограниченный рост, а для пропана – более энтальпийно-насыщенный режим, чувствительный к массообмену.

4.3.3 Карта режимов гидратообразования

Для обобщения режимов роста гидратной фазы рассмотрим карту режимов в пространстве безразмерных параметров ΔT , Bi_H и Da_H (табл. 4.3.1).

Для наглядной интерпретации введенных критериев построена диаграмма режимов (рис. 4.3.3), позволяющая отделить области слабой движущей силы от режимов теплоограниченного и кинетически-интенсивного роста фронта.

Таблица 4.3.1 – Связь режимов роста гидратной фазы

Режим	ΔT	Bi_H	Da_H	Физический смысл
I. Слабой движущей силы	малая	любой	$Da_H \ll 1$	Гидрат почти не растет, рост подавлен малой термодинамической движущей силой, вклад тепловых и массообменных ограничений вторичен
II. Массообменный	умеренная	$Bi_H \gtrsim 1$	$Da_H \sim 1$	рост чувствителен к диффузии
III. Теплоограниченный	малая / умеренная	$Bi_H \gg 1$	$Da_H \ll 1$	прогрев угнетает рост, образуется тонкий фронт
IV. Быстрого роста	ΔT велико	$Bi_H \gtrsim 1$	$Da_H \gg 1$	режим интенсивного кинетически реализуемого роста при большой движущей силе

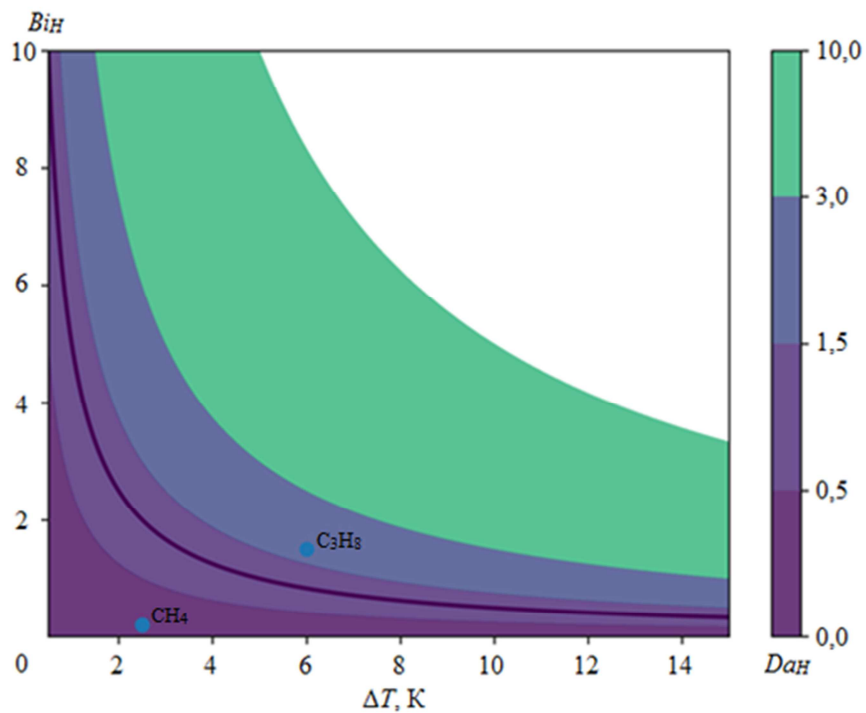


Рисунок 4.3.3 – Диаграмма режимов гидратообразования на плоскости (ΔT , Bi_H) с выделением областей, соответствующих различным уровням Da_H

Диаграмма основана на трех основных величинах: ΔT – термодинамической движущей силе фазового перехода; Bi_H – критерии теплообмена, характеризующем соотношением внутреннего и внешнего тепловых сопротивлений; Da_H – кинетическом критерии, отражающем соотношение характерного времени фазо-

вого превращения и времени релаксации состава и теплового состояния в приконтактной области.

Графическое представление указанных режимов, приведенное на рис. 4.3.3, где области $Da_H \ll 1$, $Da_H \sim 1$ и $Da_H \gg 1$ соответствуют тепло-ограниченному, переходному и кинетически реализуемому фронту соответственно.

По своей структуре такая карта режимов аналогична классическим диаграммам фазовых фронтов в задачах Стефана, однако адаптирована к гидратным системам с учетом совмещенного тепло- и массопереноса.

«Зеленая» область диаграммы режимов ($Da_H \gg 1$) соответствует режимам, в которых характерное время фазового превращения меньше времени релаксации переноса (кинетически реализуемый фронт при слабых тепловых ограничениях). Такие режимы могут быть характерны, прежде всего, для гидратов тяжелых углеводородов структуры КС-II (пропилен, изобутан), а также для многокомпонентных газоконденсатных систем, что соответствует более высоким значениям энергии включения, полученным в Главе II.

Это согласуется с повышенными значениями теплоты гидратообразования и характерной толщиной фронта/слоя, определяющими рост Da_H в рамках принятых оценок.

В совокупности параметры ΔT , Bi_H , Pe , Da_H и Ste_H формируют замкнутую систему безразмерных характеристик, позволяющую интерпретировать наблюдаемые режимы образования гидратов как проявление универсальных закономерностей фазовых превращений в конденсированных средах с включенной фазой.

Параметры Da_H , Bi_H и Ste_H , введенные в настоящей главе, далее используются как основа для анализа устойчивости фронта, метастабильности и условий самоконсервации при термобарической диссоциации.

Рис. 4.3.4 иллюстрирует многоуровневую природу гидратообразования, в рамках которой молекулярные (микро-), фронтальные (мезо-) и макроскопические теплофизические процессы формируют единую эволюционную картину фазового перехода.

Переход между режимами осуществляется при выполнении условий:

- $Da_H \sim 1$ – переход к кинетически реализуемому фронту;
- $Bi_H \sim 1$ – смена характера теплового сопротивления;
- $Ste_H \sim 1$ – энергетическая насыщенность фазового перехода.

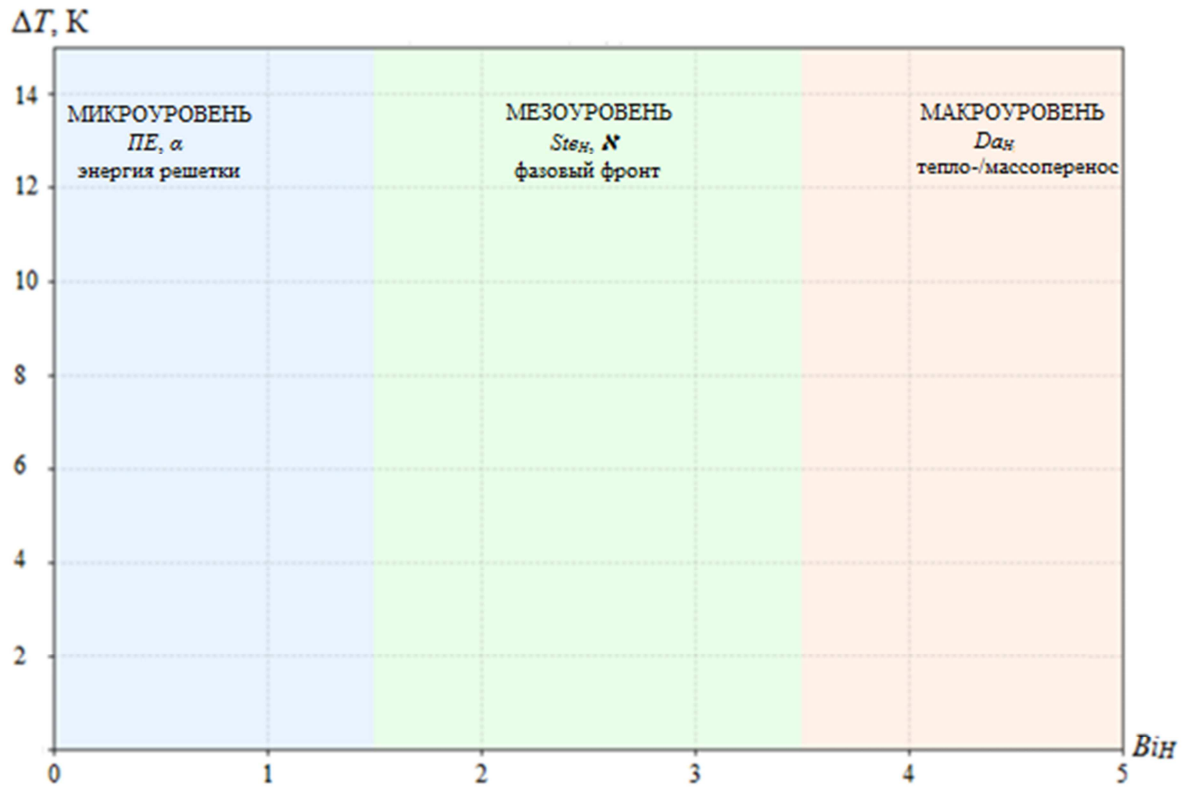


Рисунок 4.3.4 – Интегральная режимная диаграмма гидратообразования

Такое представление позволяет перейти от разрозненного рассмотрения частных режимов к их единой интерпретации.

Выводы по Главе IV

1. Разработана модель распределения компонентов между гидратом и окружающей его средой, учитывающая материальный баланс и позволяющая определить соотношение компонентов многокомпонентных гидратообразующих систем.
2. Введен параметр неравновесности – как мера степени реализованности фазового превращения – и показана его связь с безразмерным описанием характерных времен, выраженных через гидратный аналог числа Дамкелера.

3. В рамках принятой релаксационной аппроксимации показано, что модель согласуется с равновесным описанием, представленным в Главах II–III, а также позволяет описывать квазиравновесные и неравновесные режимы гидратообразования, ограниченные переносом вещества и энергии.

4. Проанализированы характерные кинетические сценарии формирования гидратной фазы (контактный рост, теплоотвод через стенку, дросселирование, адиабатическое расширение) как частные реализации нестационарного фазового превращения с движущейся границей.

5. Сформулирована обобщающая схема сопоставления режимов, связывающая термодинамическую движущую силу и кинетические ограничения и обеспечивающая переход от равновесных характеристик к расчетной оценке динамики формирования гидратной фазы. Показано, что набор параметров Pe (микроуровень), Ste_H (мезоуровень фронта) и Bi_H/Da_H (макроуровень переноса) образует согласованную многоуровневую схему интерпретации режимов гидратообразования.

6. Проведенный анализ показывает, что гидратообразование следует рассматривать как неравновесный структурный фазовый переход в системе с ограниченной подвижностью компонентов.

7. Совокупность параметров Da_H , Bi_H и Ste_H задает замкнутое безразмерное описание, связывающее энергетические, кинетические и структурные аспекты процесса. Тем самым обеспечивается переход от частной прикладной интерпретации к фундаментальному описанию закономерностей эволюции клатратной фазы в конденсированных средах.

Таким образом, Глава IV формирует замкнутую кинетико-энергетическую модель гидратообразования, в которой микроуровневый параметр Pe (Главах II–III), фронтальный параметр Ste_H и макроскопические критерии Bi_H и Da_H образуют согласованную систему безразмерных характеристик, описывающих эволюцию гидратной фазы от начальной неравновесности до предельного состояния.

Следующей задачей исследований является разработка модели процесса термобарической диссоциации гидратов и метода определения их основных физико-химических, энергетических и кинетических параметров.

ГЛАВА V. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И УСЛОВИЯ РАЗРУШЕНИЯ КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ

Диссоциация гидратов – сложный процесс, зависящий от термобарических условий и фазового состояния окружающей среды, а также от «истории» их образования, т. е. от температуры, давления и компонентного состава гидратообразующей системы. Сложность процесса затрудняет определение его материальных и энергетических параметров. При этом возможно проявление метастабильных состояний, замедляющих или полностью прекращающих процесс диссоциации. С целью математического описания этого процесса и определения его основных параметров разработан следующий физико-математический аппарат.

Следует различать два принципиально различных механизма разрушения гидратной фазы. Первый механизм связан с термодинамической диссоциацией гидрата, возникающей при нарушении условий фазового равновесия системы «газ – вода – гидрат». В этом случае разрушение структуры определяется изменением свободной энергии системы. Второй механизм связан с механическим разрушением кристаллического каркаса гидрата, которое возникает при достижении предельных напряжений. В этом случае критическое состояние определяется условием превышения касательных напряжений над предельными значениями.

В реальных природных и техногенных системах оба механизма зачастую реализуются совместно. Нарушение термобарических условий приводит одновременно к смещению фазового равновесия и возникновению напряжений в гидратной структуре, что существенно ускоряет процессы разрушения гидратов.

Поскольку термобарическая диссоциация гидрата сопровождается изменением не только термодинамического состояния, но и напряженно-деформированного состояния кристаллической решетки, дальнейший анализ требует одновременного учета энергетических и механических критериев устойчивости. В настоящей главе анализ диссоциации гидратов проводится на трех взаимосвязанных уровнях:

- термодинамическом – определяющем условие устойчивости фазы;

- кинетическом – описывающем скорость разложения при отклонении от равновесных условий;
- механическом – учитывающем влияние напряженно-деформированного состояния и структурных нарушений на потерю устойчивости.

Такая декомпозиция позволяет рассматривать процесс распада как эволюцию открытой конденсированной системы, подчиняющуюся одновременно энергетическим и структурным ограничениям.

5.1 Депрессионная изотермическая диссоциация гидратов

Депрессионная диссоциация гидратов рассматривается как механически индуцированное смещение фазового равновесия, возникающее при уменьшении внешнего давления относительно равновесного давления образования гидрата при заданной температуре. В этих условиях система выходит из состояния термодинамической устойчивости, и разложение гидратов определяется совместным действием механических напряжений и энергетического барьера фазового перехода.

В данном разделе рассматривается процесс диссоциации при изотермическом уменьшении давления. В его математическом описании приняты следующие граничные условия:

- исходное давление и температура внутри гидратов постоянны и равняются величине, соответствующей условиям образования;
- во время диссоциации изменяется только давление окружающей гидраты среды;
- поскольку процесс депрессионной диссоциации изотермический, температура образования гидратов T равна температуре T_s окружающей среды в области существования гидратообразующей системы в трехфазном состоянии;
- гидратообразователь и вода, выделяющиеся в результате диссоциации гидратов, не влияют на термодинамические условия и фазовое состояние окружающей среды и находятся с ней в равновесии.

5.1.1 Условие механической устойчивости гидрата

В зависимости от разности ΔP давлений P – образования гидратов и P_s – окружающей его среды, может происходить механическое разрушение гидрата либо сохраняться его механическая целостность (см. рис. 5.1.1).

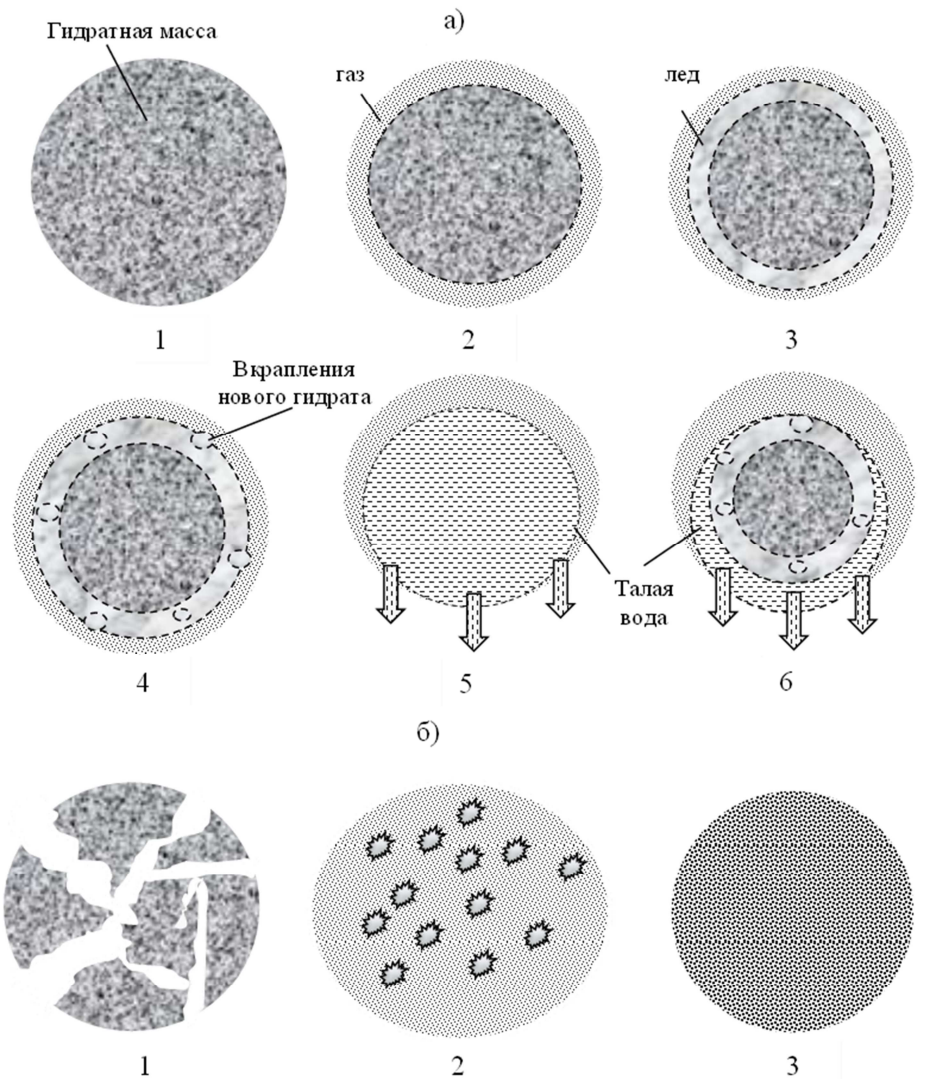


Рисунок 5.1.1 – Диссоциация и разрушение и гидрата

а) $\Delta P/\sigma \leq 1$ – гидрат сохраняет механическую целостность:

$a_1 - P_s/P_{eq} > 1$ – гидрат не диссоциирует; $a_2 - P_s/P_{eq} \leq 1$ – диссоциирует поверхность гидрата; $a_{3,4} - P_s/P_{eq} \leq 1; T_s/T_w \leq 1$ – статическое метастабильное состояние гидрата (эффекты самоконсервации и консервации); $a_{5,6} - P_s/P_{eq} \leq 1; T_s/T_w > 1$ – динамическое метастабильное состояние (динамические самоконсервация и консервация);

б) $\Delta P/\sigma > 1$ – гидрат механически разрушается:

$b_1 - P_s/P_{eq} > 1$ – разрушенный гидрат не диссоциирует; $b_2 - P_s/P_{eq} \leq 1; T_s/T_w \leq 1$ – разрушенный гидрат диссоциирует на газ и диспергированный лед; $b_3 - P_s/P_{eq} \leq 1; T_s/T_w > 1$ – разрушенный гидрат диссоциирует до диспергированной жидкой воды и свободного гидратообразователя

Когда ΔP меньше или равна прочности гидратов на растяжение σ :

$$\frac{\Delta P}{\sigma} \leq 1, \quad (5.1.1)$$

сохраняется механическая целостность (см. рис. 5.1.1, а).

Если

$$\frac{\Delta P}{\sigma} > 1, \quad (5.1.2)$$

реализуется превышение порогового критерия механической прочности, и гидрат механически разрушается (рис. 5.1.1, б).

Отношение $\Delta P/\sigma$ выступает пороговым условием перехода системы в режим механического разрушения.

Прочность на растяжение является функцией внутренней морфологии гидратов, одним из основных параметров которой является их плотность ρ_h :

$$\sigma = f_1(\rho_h). \quad (5.1.3)$$

В свою очередь, плотность зависит (см. Главу II) от многих других факторов: состава гидратообразователя X , степени заполнения полостей кристаллической решетки θ , гидратного числа n , давления P и температуры T гидратообразования [337]:

$$\rho_h = f_2(X; \theta; n; P; T). \quad (5.1.4)$$

Кроме этого, внутренняя морфология гидратов φ характеризуется межкристаллитными энергетическими взаимодействиями, объединяющими и связующими между собой кристаллическую структуру гидратов. В первом приближении эти взаимодействия можно выразить через основные параметры σ и ρ_h :

$$\varphi = \frac{\sigma}{\rho_h}. \quad (5.1.5)$$

Величина φ в настоящей работе рассматривается как эффективный энергетико-морфологический параметр, характеризующий удельную прочность межкристаллитных связей гидратной структуры. Она не является стандартной механической константой и используется как вспомогательная интегральная характеристика.

Величина φ имеет размерность удельной энергии и выражение (5.1.5) отражает удельную энергию межкристаллитных связей структуры гидратов. Для ее нахождения необходимо знание величин σ и ρ_h . Плотность гидратов ρ_h в общем виде может быть определена по формуле (2.3.19).

Физическая природа механической устойчивости гидратов определяется особенностями водородносвязанной структуры льдоподобного каркаса и включенной фазы поглощенных молекул. В отличие от обычных кристаллических материалов, прочность гидратов определяется двумя сопряженными факторами:

- 1) кооперативностью сети водородных связей, задающей базовый модуль сдвига и характер разрушения;
- 2) степенью заполнения полостей и энергетикой взаимодействия поглощенных молекул с льдоподобным каркасом, зависящей от поляризуемости.

Энергетически более глубоко связанные поглощенные молекулы, характеризующиеся большими значениями P_E , поляризуемости и параметра решетки, в первом приближении способствуют росту критического напряжения разрушения, поскольку деформация каркаса требует нарушения большего числа кооперативно связанных элементов водородной сети. В этом смысле механическая прочность гидратов качественно согласуется с термодинамическими параметрами, введенными в Главах II–IV.

Аналитическое определение величины σ затруднено отсутствием вида функций f_1 и f_2 . В связи с этим прочность гидратов может быть аналитически определена из выражения [123], полученного из обработки данных [338] в виде:

$$\sigma = (1,5 \div 2,0) \cdot \sigma_{ice}, \quad (5.1.6)$$

где σ_{ice} – прочность льда на растяжение, Па.

Используя экспериментальные данные [339] о прочности льда, определялись величины прочности гидратов на растяжение. Они объединены областью примерных значений в диапазоне температур от 230 до 280 К (см. рис. 5.1.2).

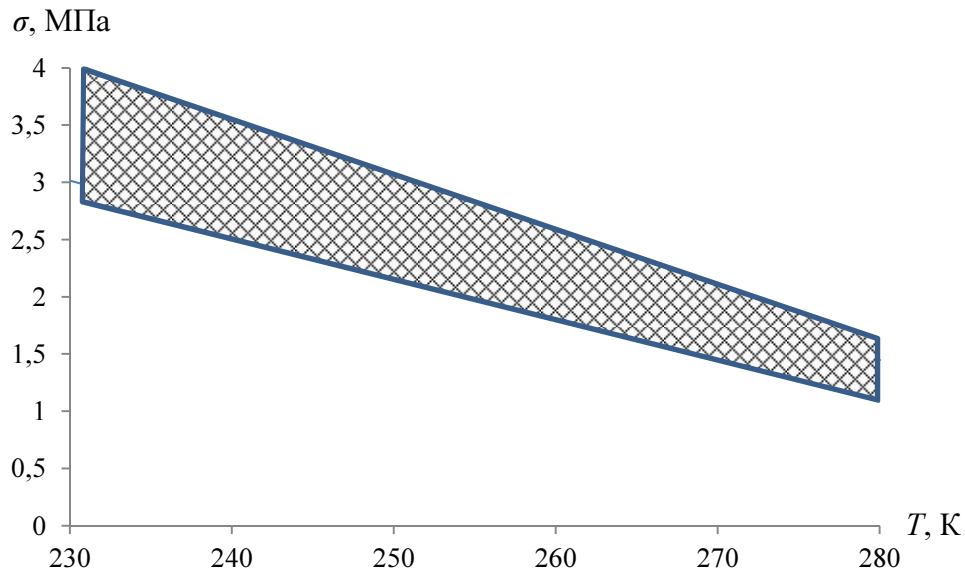


Рисунок 5.1.2 – Область значений прочности гидратов на растяжение σ в зависимости от температуры T

Снижение давления приводит не только к нарушению условий термодинамического равновесия гидрата, но и к формированию в гидратной структуре растягивающих напряжений. При характерных значениях депрессии порядка 5–10 МПа возникающие напряжения могут достигать величин порядка 1–3 МПа, что сопоставимо с пределом прочности гидратов. Это означает, что депрессионное воздействие может инициировать не только термодинамическую диссоциацию, но и механическое разрушение гидратной структуры.

Если, давление окружающей среды P_s больше величины равновесного давления P_{eq} при температуре T его образования:

$$\frac{P_s}{P_{eq}} > 1, \quad (5.1.7)$$

диссоциации не происходит (рис. 5.1.1, а₁, б₁).

Если

$$\frac{P_s}{P_{eq}} \leq 1, \quad (5.1.8)$$

гидраты диссоциируют (рис. 5.1.1, а₂).

Диссоциация гидратов может происходить до состояния газообразный гидратообразователь – водяной пар – твердая фаза воды (лед) в первом диапазоне (см. рис. 3.1.1) и/или газообразный/жидкий гидратообразователь – водяной пар – жидкая фаза воды во втором/третьем диапазонах.

Далее для краткости в описании конечных фазовых состояний водяной пар не выписывается отдельно, если его наличие очевидно из условий диссоциации.

Если

$$\frac{T}{T_w} \leq 1, \quad (5.1.9)$$

гидраты диссоциируют до фазового состояния газообразный гидратообразователь – лед (рис. 5.1.1, a_3 , b_2) или гидратообразователь – лед – новый гидрат (рис. 5.1.1, a_4);

$$\frac{T}{T_w} > 1, \quad (5.1.10)$$

гидраты диссоциируют до фазового состояния газообразный гидратообразователь – жидкая фаза воды (рис. 5.1.1, $a_{5,6}$, b_3).

Направления течения процесса разрушения и диссоциации гидрата при изотермическом снижении давления окружающей его среды схематично представлены на рис. 5.1.3.

В зависимости от выполнения условия механической устойчивости диссоциация гидрата реализуется в двух принципиально различных режимах: поверхностном (механически целый гидрат) и фронтальном (механически разрушенный гидрат).

Следует подчеркнуть, что выполнение условия неустойчивости является необходимым, но не всегда достаточным условием мгновенного распада. Реализация распада определяется также кинетическими и диффузионными ограничениями, рассматриваемыми далее.

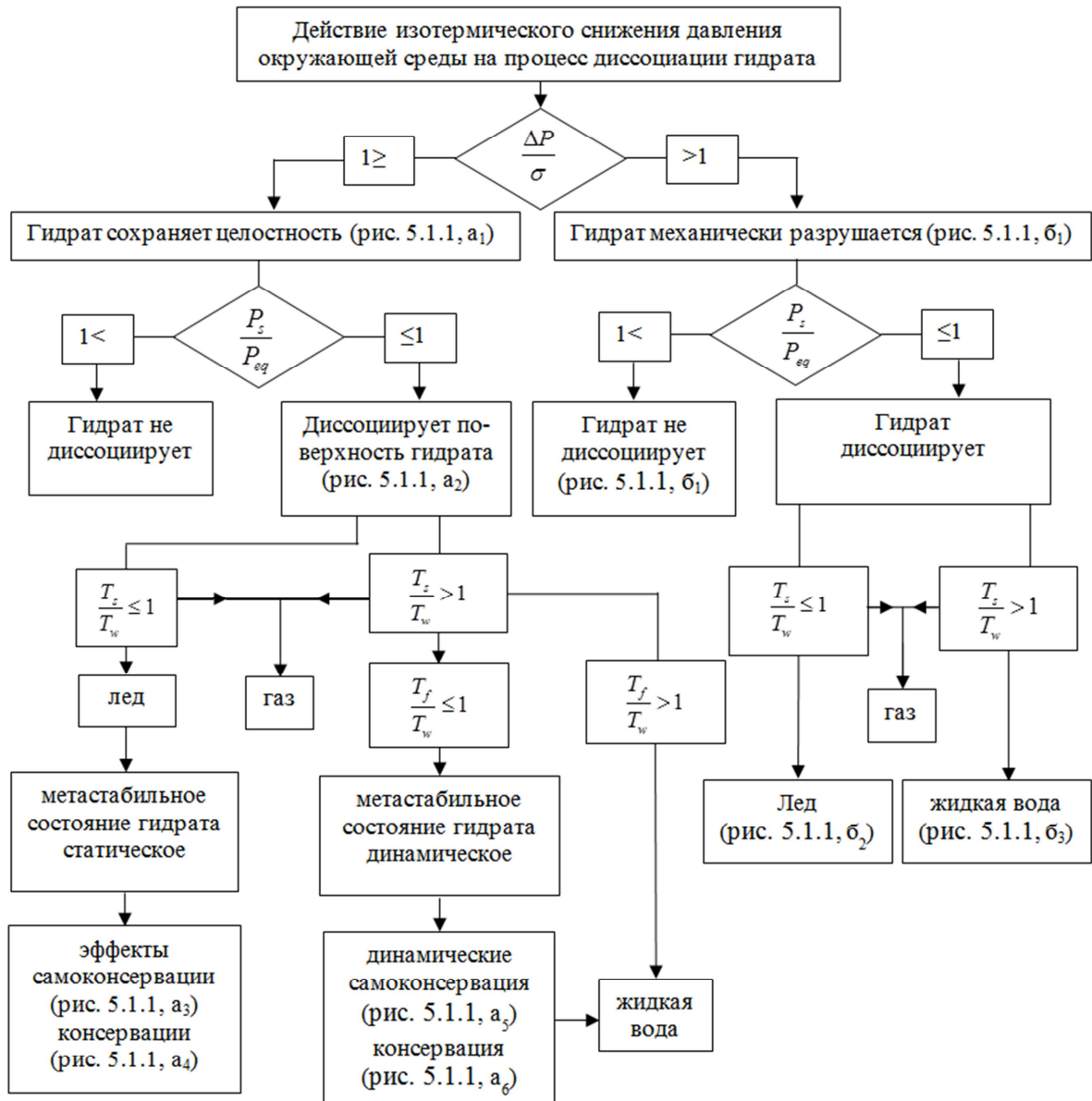


Рисунок 5.1.3 – Схема направлений течения процесса разрушения и диссоциации гидрата при изотермическом снижении давления окружающей его среды:

ΔP – депрессия; σ – механическая прочность гидрата на растяжение; P_s – давление среды, окружающей среды; P_{eq} – давление существования гидрата на линии его равновесия; T_s – температура среды, окружающей гидрат; T_w – температура воды на линии ее равновесия жидкой и твердой фаз; T_f – температура на поверхности гидрата

5.1.2 Диссоциация механически целого гидрата

Если условие механической устойчивости выполняется, гидрат сохраняет целостность, а диссоциация локализуется на внешней поверхности раздела гидрат – вода (лед). В этом случае скорость процесса определяется балансом термодинамической движущей силы и кинетических сопротивлений на границе фаз.

Характер тепло- и массопереноса определяется фазовым состоянием водной фазы. С уменьшением давления окружающей среды P_s до величины, меньшей давления гидратов на линии равновесия P_{eq} гидратная поверхность диссоциирует с разложением кристаллической структуры на гидратообразователь и воду (рис. 5.1.1, a_2). Если диссоциация происходит в первом диапазоне существования гидратообразующей системы (см. рис. 3.1.1), и температура гидратов и температура окружающей среды T_s меньше температуры кристаллизации воды T_w , вода на поверхности находится в твердом состоянии и сопровождается накоплением льда на гидратной поверхности (рис. 5.1.1, a_3).

Газовая фаза, высвобождающаяся в процессе диссоциации, диффундирует сквозь него. Величины коэффициентов диффузии газа сквозь лед невелики, например, в диапазоне температур от 168,00 до 272,65 К для метана они составляют $10^{-14} - 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [340].

Переход от термодинамического критерия к кинетическому описанию осуществляется в предположении, что лимитирующей стадией распада является перенос вещества через поверхностный слой или образование новой межфазной поверхности. В этом случае скорость процесса определяется величиной отклонения системы от линии равновесия и характеристиками массопереноса.

Общее количество молекул газа N_G , диффундирующего через ледяной поверхностный слой гидратов может быть определено из уравнения:

$$N_G = D_{ice} \cdot \frac{f_{ice} \cdot \tau_{ice} \cdot \Delta P}{k_B \cdot T_2 \cdot \delta_{ice}}, \quad (5.1.11)$$

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

Как уже указывалось выше, толщина льда на гидратной поверхности за счет его накопления увеличивается, ведет к замедлению выделения газа и, следовательно, к уменьшению интенсивности процесса диссоциации.

В этом случае состояние гидрата метастабильно, и его проявление в таком виде принято называть эффектом самоконсервации [4, 51].

При этом необходимо отметить, что метастабильность гидратной системы может иметь различную природу. В дальнейшем различаются:

- термодинамическая метастабильность (наличие локального минимума потенциала);
- кинетическая метастабильность (диффузионное торможение распада);
- структурная метастабильность (сохранение целостности решетки при частичной разгрузке напряжений).

Рассматриваемый эффект самоконсервации относится преимущественно к кинетическому типу.

Образование поверхностной ледяной оболочки приводит к возникновению дополнительного диффузионного сопротивления, вследствие чего скорость выделения газа определяется не только величиной термодинамического переохлаждения, но и толщиной формирующегося защитного слоя. Таким образом, система переходит в режим кинетически стабилизированной метастабильности.

Скорость выделения диффундирующего газа сквозь лед может быть определена по уравнению, кг/с:

$$W = \frac{N_G \cdot M_G}{N_A \cdot \tau_{ice}} = D_{ice} \cdot \frac{f_{ice} \cdot M_G \cdot \Delta P}{N_A \cdot k_B \cdot T_2 \cdot \delta_{ice}}, \quad (5.1.12)$$

где N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); M_G – молекулярная масса гидратообразователя, кг/моль.

Скорость диссоциации гидратов в таком метастабильном состоянии определяется по формуле:

$$W_{b_1} = \frac{W}{Z}, \quad (5.1.13)$$

где Z – массовая доля гидратообразователя в структуре:

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^{k_I} m_{G_I i}}{l_{\text{м.п.}_I} + l_{\text{б.п.}_I}} + \frac{\sum_{i=1}^{k_{II}} m_{G_{II} i}}{l_{\text{м.п.}_{II}} + l_{\text{б.п.}_{II}}}, \quad (5.1.14)$$

где $m_{G_I i}$, $m_{G_{II} i}$ – количество молекул i -го компонента гидратообразователя, выделяющегося из полостей гидратных структур КС-I (2.3.9) и КС-II (2.3.10); k_I и k_{II} – число гидратообразующих компонентов, выделяющихся из полостей структур КС-I и КС-II; $l_{\text{м.п.}_I}$, $l_{\text{б.п.}_I}$ – количество малых и больших полостей в кристаллических решетках гидратных структур КС-I и КС-II.

Если в гидратообразователе, диффундирующем сквозь лед, содержатся компоненты, из которых могут образовываться новые гидраты, стабильные при давлении окружающей среды P_s и условиях (5.1.1) и (5.1.8), поверхностный слой будет состоять из смеси льда и нового гидрата – проявляется эффект консервации (рис. 5.1.1, а₄). Расчет параметров образования новых гидратов выполняется по методикам, описанным в Главах II и IV.

Общее количество молекул газа N_G , диффундирующего через поверхностный слой, состоящий из смеси льда и нового гидрата, за счет разности давлений внутри гидрата и окружающей его среде рассчитывается из уравнения:

$$N_G = \frac{\Delta P}{k_B \cdot T} \cdot \left(\frac{f_{\text{ice}} \cdot D_{\text{ice}}}{\delta_{\text{ice}}} + \frac{f_h \cdot D_h}{\delta_h} \right), \quad (5.1.15)$$

где D_h – коэффициент диффузии гидратообразователя через новый гидрат, $\text{м}^2/\text{с}$; f_h и δ_{hi} – площадь и толщина поверхностного слоя нового гидрата, м^2 и м .

Как отмечалось, величины коэффициентов диффузии газа сквозь лед невелики, а через гидрат их значения еще меньше и составляют, например, для метана $(1 \div 7) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [341] в диапазоне температур 296,25 – 270,45 К, а для пропана $(10^{-14} - 10^{-15}) \text{ м}^2/\text{с}$ [43] в диапазоне температур 275,15 – 277,25 К.

Учитывая то, что коэффициенты диффузии газа сквозь гидрат на два порядка меньше, чем через лед, в уравнении (5.1.15) вторым слагаемым в скобках можно пренебречь. В оценочных расчетах диссоциации гидрата, находящегося в метастабильном состоянии, допустимо пользоваться уравнениями (5.1.11) – (5.1.13).

В случае диссоциации во втором и третьем диапазонах фазовых равновесий (см. рис. 3.1.1), вода находится в жидком состоянии (рис. 5.1.1, а_{5,6}), т. е. выполняются условия (5.1.8) и (5.1.10). За счет расширения выделяющегося газа поверхность гидрата охлаждается, и ее температура T_f приобретает величину, рассчитываемую по формуле:

$$T_f = T_2 \cdot \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}. \quad (5.1.16)$$

В случае

$$T_f > T_w \quad (5.1.17)$$

вода остается в жидком состоянии.

Если

$$T_f \leq T_w, \quad (5.1.18)$$

образуется слой льда (рис. 5.1.1, а₅), возможно, с содержанием нового гидрата (рис. 5.1.1, а₆). Такой слой находится в динамически равновесном состоянии, т. е. он образуется с внутренней стороны диссоциирующего гидрата и тает снаружи. Этот эффект можно назвать динамической самоконсервацией (рис. 5.1.1, а₅). В случае образования на поверхности гидрата слоя из тающего льда и нового гидрата – эффектом динамической консервации (рис. 5.1.1, а₆). Оба этих эффекта являются динамическим метастабильным состоянием гидратов.

В случаях, когда в условиях второго и третьего диапазонов фазовых превращений гидратообразователь после диссоциации находится не в газообразном, а в жидком либо сверхкритическом состоянии, физическая картина процесса имеет ряд особенностей. В этих условиях классический механизм статической самоконсервации, связанный с формированием устойчивой ледяной оболочки и диффузией газа сквозь нее, не является универсально определяющим. Скорость распада в большей степени начинает зависеть от интенсивности подвода тепла к фронту диссоциации, условий межфазного массообмена на границе «гидрат – жидкая вода – гидратообразователь», а также от гидродинамического режима в прилегающем жидком или сверхкритическом слое.

Для жидких гидратообразователей существенную роль могут играть смачивание поверхности гидрата, образование жидких пленок и локальное перераспределение компонента вдоль межфазной границы. Для сверхкритического гидратообразователя дополнительной особенностью является отсутствие отдельной границы раздела между газовой и жидкой фазами, вследствие чего кинетика распада определяется, прежде всего, плотностью среды, ее коэффициентами переноса и локальным охлаждением при депрессионном расширении.

Поэтому во втором и третьем диапазонах метастабильность гидратов должна рассматриваться не только как следствие образования ледяного поверхностного слоя, но и как результат конкуренции между эндотермичностью диссоциации, внешним теплоподводом, межфазным массообменом и возможным локальным повторным гидратообразованием при сохранении условий устойчивости.

Далее приведены оценочные соотношения для скоростей распада, записанные в энергетическом представлении и предназначенные для сопоставления различных режимов диссоциации.

Величина скорости диссоциации гидрата до газа и воды под воздействием депрессии рассчитывается по формуле:

$$W_{b_{2,3}} = \frac{V \cdot \Delta P}{\tau \cdot \Delta H}, \quad (5.1.19)$$

где V – объем гидрата; τ – интервал времени, в течение которого произошло снижение давления; ΔH – энергия, поглощаемая при диссоциации гидратов до фазового состояния гидратообразователь – жидкая вода.

5.1.3 Диссоциация механически разрушенного гидрата

При нарушении условия механической устойчивости происходит разрушение гидратного массива и формирование развитой поверхности диссоциации. В этом случае процесс приобретает фронтальный характер и определяется кинетикой продвижения границы фаз. Как и в поверхностном режиме (п. 5.1.2), фазовое состояние воды влияет на кинетику процесса, однако роль тепловых ограничений существенно снижается за счет увеличения площади контакта.

Процесс изотермического механического разрушения гидрата по всему объему за счет депрессионного воздействия (5.1.2) при условиях (5.1.7) способствует тому, что он только разрушается, но не сопровождается диссоциацией на молекулярном уровне (рис. 5.1.1, б₁). Скорость механического разрушения гидрата при этом может быть определена как:

$$W_{b_1} = \frac{V \cdot \Delta P}{\tau \cdot \varphi}. \quad (5.1.20)$$

Разрушение гидрата под действием депрессии может идти до частиц микрометрических размеров. Частицы, находящиеся в свободном диспергированном состоянии могут коалесцировать и образовывать конгломераты. В связи с чем, суммарная площадь образовавшихся частиц может различаться на несколько порядков в зависимости от их состояния.

Уменьшение давления окружающей среды ниже величины равновесного давления гидрата (5.1.7) приводит к молекулярной диссоциации механически разрушаемого гидрата.

При выполнении барических (5.1.8) и термических (5.1.9) условий, в идеальном случае, т. е. при отсутствии коалесценции мелкодисперсных частиц механически разрушенного гидрата, происходит его диссоциация до свободного газа и льда (рис. 5.1.1, б₂).

Скорость диссоциации механически разрушаемого гидрата до газа и льда под воздействием депрессии может быть найдена из уравнения:

$$W_{b_1} = \frac{V \cdot \Delta P}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} + \frac{1}{E_{ice}} \right). \quad (5.1.21)$$

где E_{ice} – энергия, поглощаемая при диссоциации гидратов до фазового состояния газообразный гидратообразователь – лед:

$$E_{ice} = E_{sorb} + L_{ice-h_{I,II}}, \quad (5.1.22)$$

где E_{sorb} – суммарная энергия, поглощаемая при выделении гидратообразователя полостями структур КС-I и КС-II (2.3.26); $L_{ice-h_{I,II}}$ – эффективный вклад, связанный с перестройкой водного каркаса при переходе гидратной структуры к

льдоподобному состоянию, определяющийся принятой конвенцией энергетического баланса: положительными считаются вклады, увеличивающие суммарную энергию, необходимую для распада гидратной структуры (2.3.39).

В барических (5.1.8) и термических (5.1.10) условиях происходит диссоциация механически разрушенного гидрата до свободного газа и жидкой воды (рис. 5.1.1, б₂).

Скорость диссоциации механически разрушаемого гидрата до фазового состояния газообразный гидратообразователь – вода под воздействием депрессии:

$$W_{b_{2,3}} = \frac{V \cdot \Delta P}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} + \frac{1}{\Delta H} \right). \quad (5.1.23)$$

где ΔH – полная тепловая энергия, поглощаемая при диссоциации гидратов.

5.1.4 Порядок расчета и анализ процесса изотермической депрессионной диссоциации гидратов

Механическое разрушение гидрата является не только механическим актом, но и термодинамическим переключением режима фазового перехода.

При разрушении увеличивается открытая поверхность, исчезают диффузионные ограничения, формирующие эффект самоконсервации, возрастает тепловой поток вблизи фронта, резко увеличивается скорость выделения гидратообразователя, изменяя локальное давление.

В совокупности эти факторы снимают диффузионные ограничения, лежащие в основе статической метастабильности механически целого гидрата, и переводят процесс в режим ускоренной фронтальной диссоциации. Для механически разрушаемого гидрата эффекты самоконсервации могут не реализоваться, поскольку развитая поверхность распада и разрушение защитного слоя резко уменьшают кинетические ограничения.

Порядок расчета схематически представлен на рис. 5.1.4.

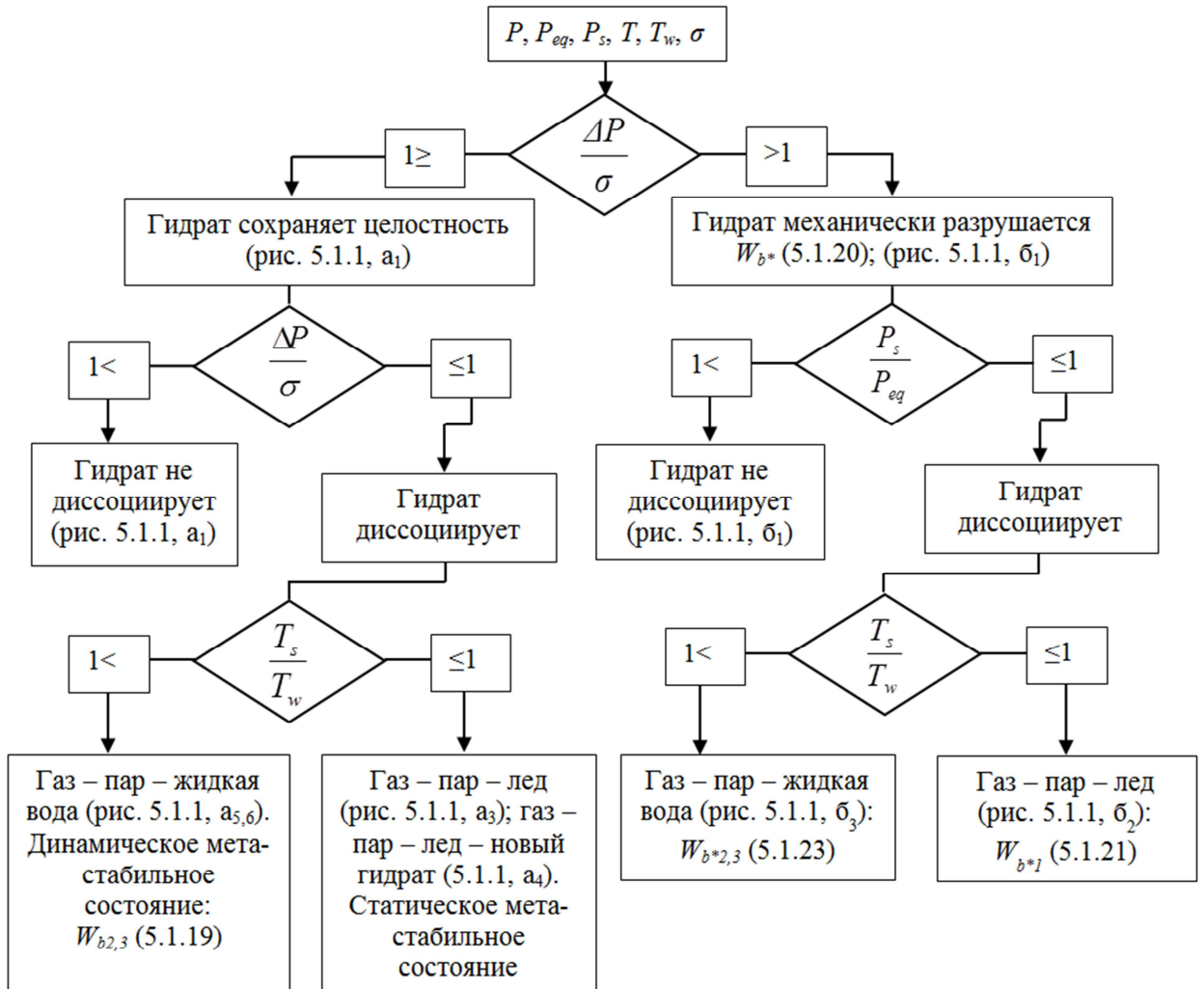


Рисунок 5.1.4 – Схема расчета процесса изотермической депрессионной диссоциации гидратов

5.1.5 Оценка кинетики процесса депрессионной диссоциации

Оценка кинетики процесса депрессионной диссоциации гидратов выполнялась с применением аналитических зависимостей и построением соответствующих графиков для одного килограмма шарообразного гидрата метана:

- механически целого в статическом метастабильном состоянии (5.1.13);
- механически разрушенного и диссоциированного до состояния газообразный гидратообразователь – лед (5.1.21);
- механически целого в динамическом метастабильном состоянии (5.1.19);
- механически разрушенного и диссоциированного до состояния газообразный гидратообразователь – жидкая вода (5.1.23).

В аналитических расчетах принимались следующие значения параметров гидратов: диссоциации 1 кг шарообразного гидрата метана прочностью $\sigma \approx 1.5$ МПа, плотностью 913 кг/м^3 в метастабильном состоянии от воздействия разности давлений ($\Delta P = 2.7$ МПа), при температуре $T = 272,65$ К поверхностного слоя толщиной $\delta_{ice} = 1$ мм и коэффициенте диффузии газа через лед $D_{ice} = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для оценки кинетики процесса диссоциации механически разрушенного гидрата на рис. 5.1.5 представлена графическая зависимость скорости диссоциации гидрата метана плотностью $\rho = 913 \text{ кг/м}^3$ и прочностью $\sigma = 1,5$ МПа, при температуре окружающей среды 270 К и времени $\tau_p = 10 \text{ с}$.

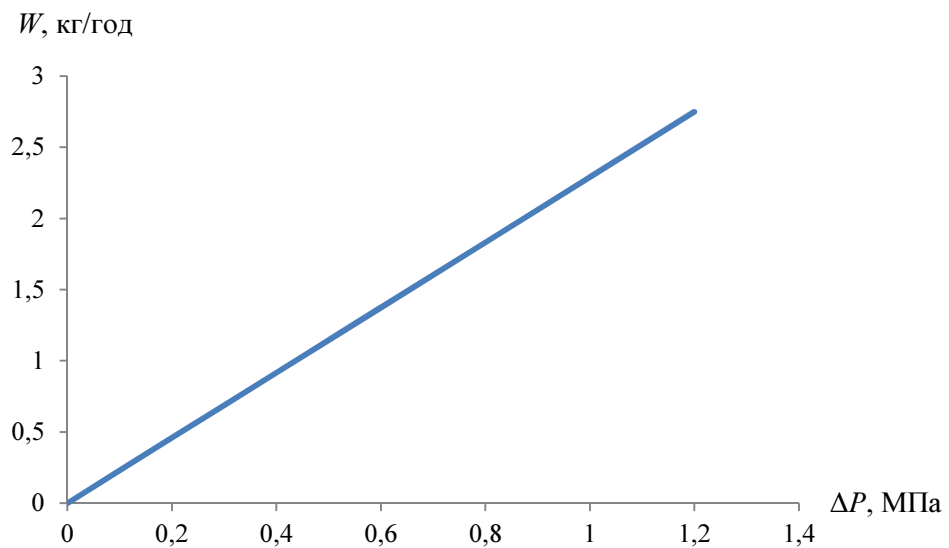


Рисунок 5.1.5 – Зависимость скорости диссоциации гидрата метана при его статическом метастабильном состоянии от разности давлений

Как видно из рис. 5.1.5, диссоциация механически целого гидрата в статическом метастабильном состоянии протекает медленно. По мере роста толщины поверхностного ледяного слоя и уменьшения эффективного градиента давления интенсивность процесса дополнительно снижается. Поэтому реальные скорости распада оказываются еще меньше оценочных значений, приведенных на графике (рис. 5.1.5). Это положение подтверждается результатами экспериментальных исследований [342, 343].

На рис. 5.1.6 представлена графическая зависимость скорости диссоциации механически разрушаемого гидрата метана плотностью $\rho = 913 \text{ кг/м}^3$ и прочно-

стью $\sigma = 1,5$ МПа при его динамическом метастабильном состоянии, при температуре окружающей среды 273 К и времени $\tau_p = 10$ с.

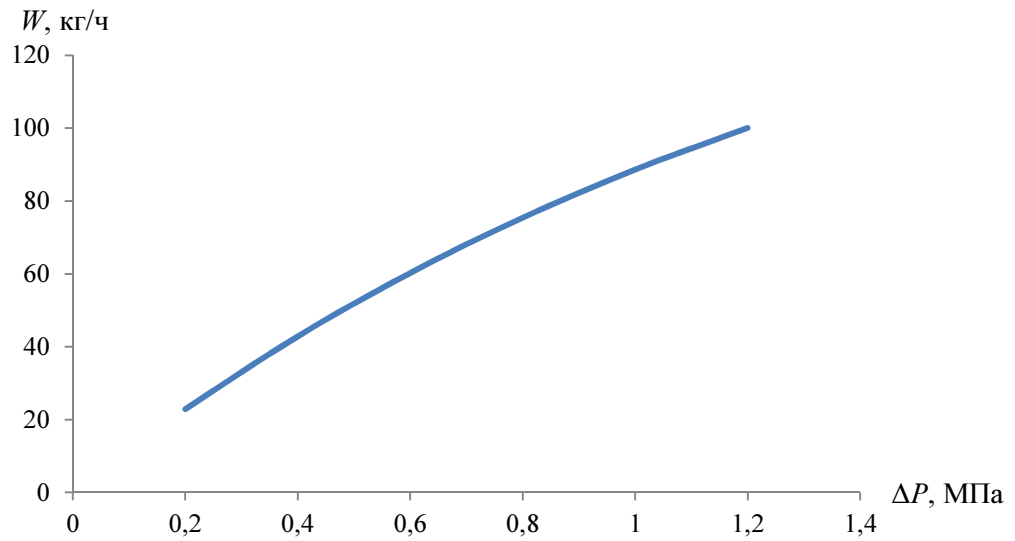


Рисунок 5.1.6 – Скорость диссоциации гидрата метана при его динамическом метастабильном состоянии в зависимости от разности давлений

На рис. 5.1.7 представлена графическая зависимость скорости диссоциации гидрата метана в условиях динамического метастабильного состояния 1 кг шарообразного гидрата метана плотностью 913 кг/м³, разности давлений P_1 и P_2 при $P_1 = 6,2$ МПа, температуре 280 К.

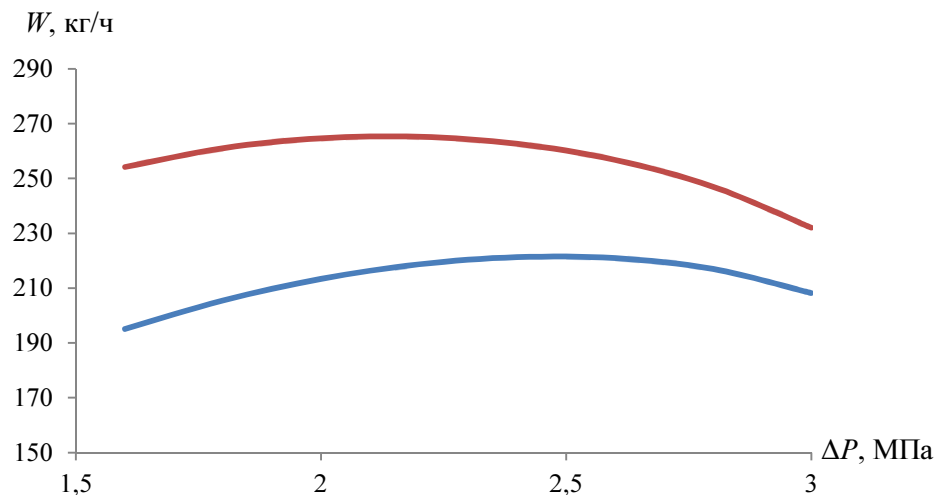


Рисунок 5.1.7 – Скорость разрушения и диссоциации гидрата метана при его динамическом метастабильном состоянии, соответственно, до льда (красная линия) и воды (синяя линия) под воздействием депрессии ΔP

Из сопоставления зависимостей на рис. 5.1.6 и 5.1.7 видно, что процесс диссоциации во втором диапазоне фазовых состояний гидратообразующей системы в принципе протекает интенсивнее, чем в первом диапазоне. В том числе, поэтому гидраты в метастабильном состоянии первого диапазона фазовых условий могут существовать очень длительное время (годами).

Кроме того, видно, что процесс диссоциации механически разрушаемого гидрата до льда происходит интенсивнее, чем при условии сохранения его целостности.

Поскольку скорость распада пропорциональна площади контакта фаз, при характерном увеличении поверхности в 1,3-1,6 раза скорость распада растет на 30-60% в зависимости от степени дисперсности и условий тепло- и массообмена.

5.2 Термическая изобарная диссоциация гидратов

Граничными условиями в дополнение к положениям п. 5.1 являются следующие:

- гидраты могут находиться в области над линией равновесия (рис. 3.1.1) в механически целом или разрушенном состоянии;
- теплоноситель, которым воздействуют на гидраты, не содержит веществ, из которых может образовываться новый гидрат.

5.2.1 Основные положения

Диссоциация гидратов при подводе к ним энергии Q описывается неравенствами, которые характеризуют его конечные фазовые состояния.

Если:

$$\frac{T_s}{T_{eq}} < 1, \quad (5.2.1)$$

- гидраты находятся в области над линией равновесия (рис. 3.1.1) и не диссоциируют;

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{T_s}{T_{eq}} \geq 1 \geq \frac{T_s}{T_w}, \\ \frac{Q}{E_{ice}} \geq 1 \end{array} \right., \quad (5.2.2)$$

- гидраты находятся в первом диапазоне фазовых превращений (рис. 3.1.1) и диссоциируют до состояния газообразный гидратообразователь – лед;

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{T_s}{T_{eq}} \geq 1 < \frac{T_s}{T_w}, \\ \frac{Q}{\Delta H} \geq 1 \end{array} \right., \quad (5.2.3)$$

- гидраты находятся во втором или третьем диапазоне фазовых превращений и диссоциируют до состояния газообразный или жидкий гидратообразователь – жидкая вода.

В выражениях (5.2.1), (5.2.2) E_{ice} – тепловая энергия (5.1.22), поглощаемая при диссоциации гидратов до фазового состояния: гидратообразователь – лед.

В выражении (5.2.3) ΔH – полная тепловая энергия, поглощаемая при диссоциации гидратов, численно равная величине, рассчитываемой по (2.3.25).

5.2.2 Термическая диссоциация гидратов в первом диапазоне фазовых превращений

Гидраты не диссоциируют в условиях (5.2.1). Диссоциация механически целого гидрата в условиях (5.2.2) от воздействия на него тепла окружающей среды происходит с образованием на его поверхности ледяного слоя, например, такого как показано на рис. 5.1.1, а₃, т. е. проявляется статическое метастабильное состояние гидратов.

Тогда, скорость диссоциации механически целого гидрата, находящего в метастабильном состоянии, от непосредственного теплового воздействия на него в условиях (5.2.2) с учетом закона Фурье рассчитывается по формуле:

$$W_{T_1} = \frac{\xi_{T_1} \cdot (T_{s_1} - T)}{E_{ice} \cdot \left(\frac{\delta}{\lambda} + \frac{\delta_{ice}}{\lambda_{ice}} \right)}, \quad (5.2.4)$$

где $\xi_{T_1} \leq 1$ – коэффициент, учитывающий неравномерность передачи тепла; T_{s_1} – температура среды, действующей на гидраты в условиях (5.2.2) первого диапазона фазовых превращений, К; T – исходная температура гидратов К; λ , λ_{ice} – коэффициенты теплопроводности гидратов и льда, кДж/(с·м·К).

Скорость термической диссоциации разрушенного гидрата:

$$W_{T_{s_1}} = \frac{\xi_{T^*} \cdot (T_{s_1} - T)}{E_{ice} \cdot \frac{d}{\lambda}}, \quad (5.2.5)$$

где d – характерный размер частицы диспергированного гидрата, м; $\xi_{T^*} \leq 1$ – коэффициент, учитывающий условия передачи тепла в зернистой массе гидрата (например, $\xi_{T^*} \cong 1$ в псевдосжиженном слое; $\xi_{T^*} < 1$ в фирноподобном слое).

5.2.3 Термическая диссоциация гидратов во втором и третьем диапазонах фазовых превращений

Скорость диссоциации гидрата в условиях (5.2.3) происходит до состояния газообразный, жидкий или сверхкритический гидратообразователь – жидкая вода и рассчитывается с учетом известного уравнения теплопередачи (в числителе) по формуле:

$$W_{T_{2,3}} = \frac{K_{Td} \cdot S \cdot (T_{s_{2,3}} - T)}{\Delta H}, \quad (5.2.6)$$

где $T_{s_{2,3}}$ – температура среды, действующей на гидраты в условиях второго и третьего диапазонов фазовых превращений (рис. 3.1.1), К; S – площадь контакта гидратов и среды, м²; K_{Td} – коэффициент теплопередачи, учитывающий характер передачи тепла (см. Главу IV), Дж/(с·м²·К).

Скорость диссоциации разрушенного гидрата:

$$W_{T_{2,3}} = \frac{\xi_{T^*} \cdot (T_{s_{2,3}} - T)}{\frac{d}{\lambda} \cdot \Delta H}, \quad (5.2.7)$$

Следует отметить, что в условиях второго и третьего диапазонов фазовых превращений гидратообразователь, образующийся при распаде гидрата, может находиться в газообразном, жидком или сверхкритическом состоянии. В последнем двух случаях механизм диссоциации имеет особенности по сравнению с газовой ветвью распада.

Если для газообразного гидратообразователя существенную роль могут играть охлаждение поверхности вследствие расширения и связанное с этим формирование переходных ледяных слоев, то для жидкого и особенно сверхкритического гидратообразователя определяющее значение приобретают теплопередача к фронту диссоциации, межфазный массообмен и структура течения в прилегающем слое среды.

При этом устойчивое торможение распада может быть связано не только с образованием ледяной корки, но и с возникновением локально переохлажденных или композиционно неоднородных приповерхностных областей, в которых замедляется отвод продуктов диссоциации и возможно частичное повторное гидратообразование.

Поэтому соотношения (5.2.6) и (5.2.7) в рассматриваемом диапазоне следует понимать как обобщенные оценочные зависимости, в которых коэффициенты теплопередачи и эффективные размеры зоны теплообмена в неявном виде учитывают агрегатное состояние гидратообразователя и соответствующие особенности переноса.

5.2.4 Порядок расчета процесса термической изобарной диссоциации гидратов

Порядок расчета термической изобарной диссоциации схематически представлен на рис. 5.2.1.

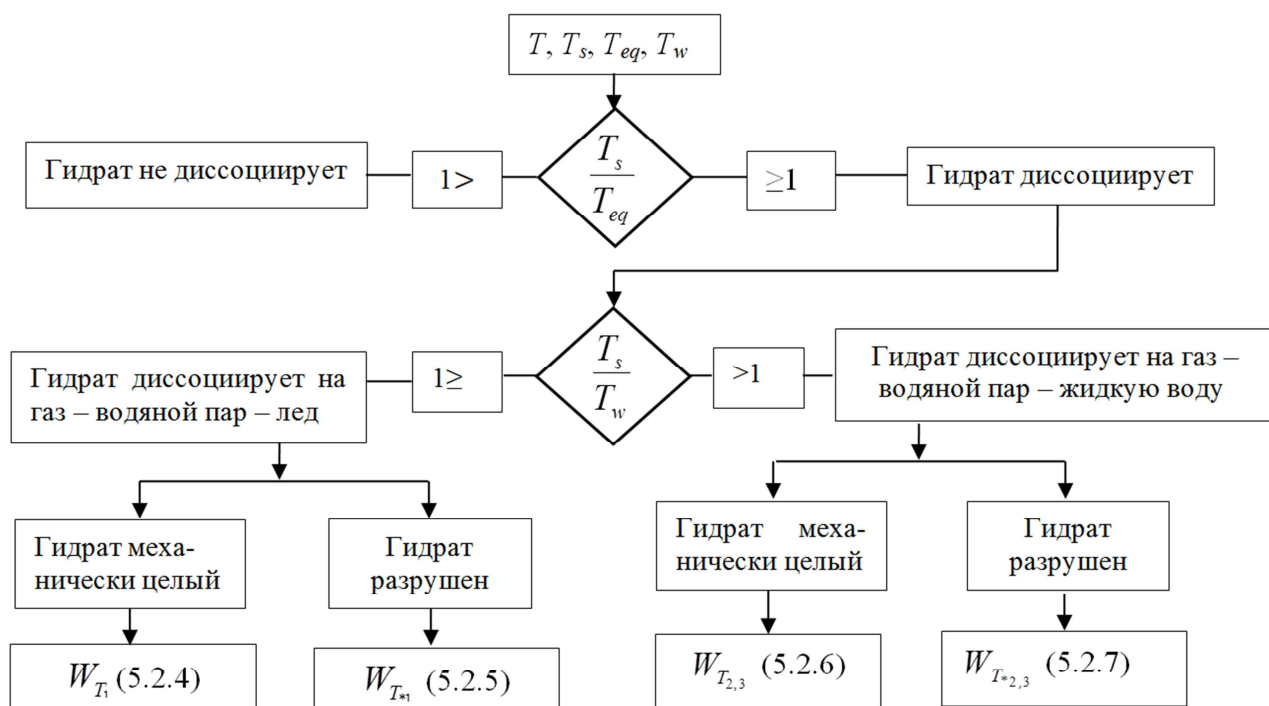


Рисунок 5.2.1 – Схема расчета процесса термической изобарной диссоциации гидратов

5.2.5 Обобщение условий термической метастабильности

Чем больше расход энергии, подводимой к гидрату, тем больше скорость и меньше время его диссоциации. Если отсутствует подача тепловой энергии, то скорость разложения гидрата стремится к нулю, а время его существования – к бесконечности, т. е., он практически не разлагается, что наблюдается в природе (например, существование реликтовых гидратов).

Интенсификация диссоциации может быть связана не только с прямым подводом тепла, но и с иными видами внешнего энергетического воздействия (акустические, электромагнитные, радиоактивные, световые излучения), приводящими к локальному нагреву гидратной фазы.

Для качественно-количественной оценки перехода от термически метастабильного состояния к режиму активной диссоциации целесообразно ввести вспомогательный безразмерный параметр:

$$P_D = \frac{q \cdot l}{\lambda_{ef} (T - T_{eq})}. \quad (5.2.8)$$

который характеризует соотношение между внешним тепловым воздействием на гидрат и способностью поверхностного слоя перераспределять и отводить подводимую энергию за счет теплопроводности.

В выражении (5.2.8) q – плотность теплового потока к фронту диссоциации; l – характерная толщина слоя, который, например, может быть ледяной коркой или остатком продуктов разложения; λ_{ef} – эффективная теплопроводность этого слоя; T_{eq} – равновесная температура при давлении системы; T – температура системы.

Тем самым, число $П_D$ задает не просто формальное соотношение тепловых параметров, а характеризует успевают ли поверхностный слой компенсировать внешнее тепловое воздействие за счет внутреннего отвода тепла к фронту диссоциации и способности приповерхностной зоны сохранять условия метастабильности за счет теплопроводности, эндотермичности процесса и формирования слоя.

При этом возможны следующие режимы:

- $П_D < 1$ – режим, благоприятный для самоконсервации гидрата – в этом случае, тепловой поток недостаточен для разрушения кооперативной сети водородных связей на фронте диссоциации и формируется поверхностный слой;
- $П_D \approx 1$ – переходный режим, динамической метастабильности;
- $П_D > 1$ – режим динамической диссоциации – отвод тепла превышает способность поверхностного слоя поддерживать метастабильность.

Параметр $П_D$ может рассматриваться как вспомогательная оценочная характеристика, дополняющая параметры Bi_H , Da_H и Ste_H и $П_E$. В этом смысле тепловой критерий переноса (Bi_H) и кинетические критерии (Da_H и Ste_H) из Главы IV описывают динамику фронта, энергетический параметр $П_E$ из Главы II отражает молекулярную устойчивость каркаса, механическая модель связывает прочность с параметрами решетки. Параметр $П_D$ не заменяет параметры Bi_H , Da_H и Ste_H , введенные в Главе IV, а дополняет их применительно к задаче диссоциации, характеризуя способность внешнего теплового воздействия преодолеть метастабилзирующее действие поверхностного слоя. Параметр $П_D$ объединяет эти уровни, формируя количественный критерий перехода между: стационарной метастабильностью, динамической метастабильностью и полной диссоциацией.

5.3 Диссоциация гидратов при совместном действии депрессии и тепла

При совместном воздействии на гидрат депрессии и тепла скорость его диссоциации с учетом процессов, описанных в п. 5.1, 5.2, рассчитывается по формулам для трех диапазонов фазовых превращений гидратов (рис. 3.1.1), находящихся как в механически целом, так и в разрушенном состояниях.

Граничные условия принимаются по п.п. 5.1 и 5.2.

5.3.1 Диссоциация в первом диапазоне фазовых превращений

В первом приближении скорость диссоциации при совместном действии депрессии и тепла рассматривается как сумма вкладов, обусловленных механико-депресссионным и тепловым каналами распада. Такая запись представляет собой приближение, справедливое при слабом перекрестном влиянии соответствующих механизмов.

С учетом (5.1.13) и (5.2.4) скорость диссоциации механически целого гидрата может быть найдена из соотношения:

$$W_{br_1} = \frac{D_{ice} \cdot f_{ice} \cdot M_G \cdot \Delta P}{Y \cdot N_A \cdot k_B \cdot T \cdot \delta_{ice}} + \frac{\xi_{T_1} \cdot (T_{s_1} - T)}{E_{ice} \cdot \left(\frac{\delta}{\lambda} + \frac{\delta_{ice}}{\lambda_{ice}} \right)}. \quad (5.3.1)$$

С учетом (5.1.21) и (5.2.5) скорость диссоциации механически разрушенного гидрата определяется по формуле:

$$W_{br_1} = \frac{V \cdot \Delta P}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} + \frac{1}{E_{ice}} \right) + \frac{\xi_{T^*} \cdot (T_{s_1} - T)}{\frac{d}{\lambda} \cdot E_{ice}}. \quad (5.3.2)$$

5.3.2 Диссоциация во втором и третьем диапазонах фазовых превращений

С учетом (5.1.19) и (5.2.6) скорость диссоциации механически целого гидрата может быть найдена из соотношения:

$$W_{b_{T_{2,3}}} = \frac{1}{\Delta H} \cdot \left[\frac{V \cdot \Delta P}{\tau} + K_{Td} \cdot f \cdot (T_{s_{2,3}} - T) \right]. \quad (5.3.3)$$

С учетом (5.1.23) и (5.2.7) скорость диссоциации механически разрушенного гидрата определяется по формуле:

$$W_{b_{T^*_{2,3}}} = \frac{V \cdot \Delta P}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} + \frac{1}{\Delta H} \right) + \frac{\xi_{T^*} \cdot (T_{s_{2,3}} - T)}{\frac{d}{\lambda} \cdot \Delta H}. \quad (5.3.4)$$

5.3.3 Порядок определения и анализ процесса диссоциации гидратов при совместном действии депрессии и тепла

Порядок расчета диссоциации гидратов при совместном действии депрессии и тепла схематически представлен на рис. 5.3.1.

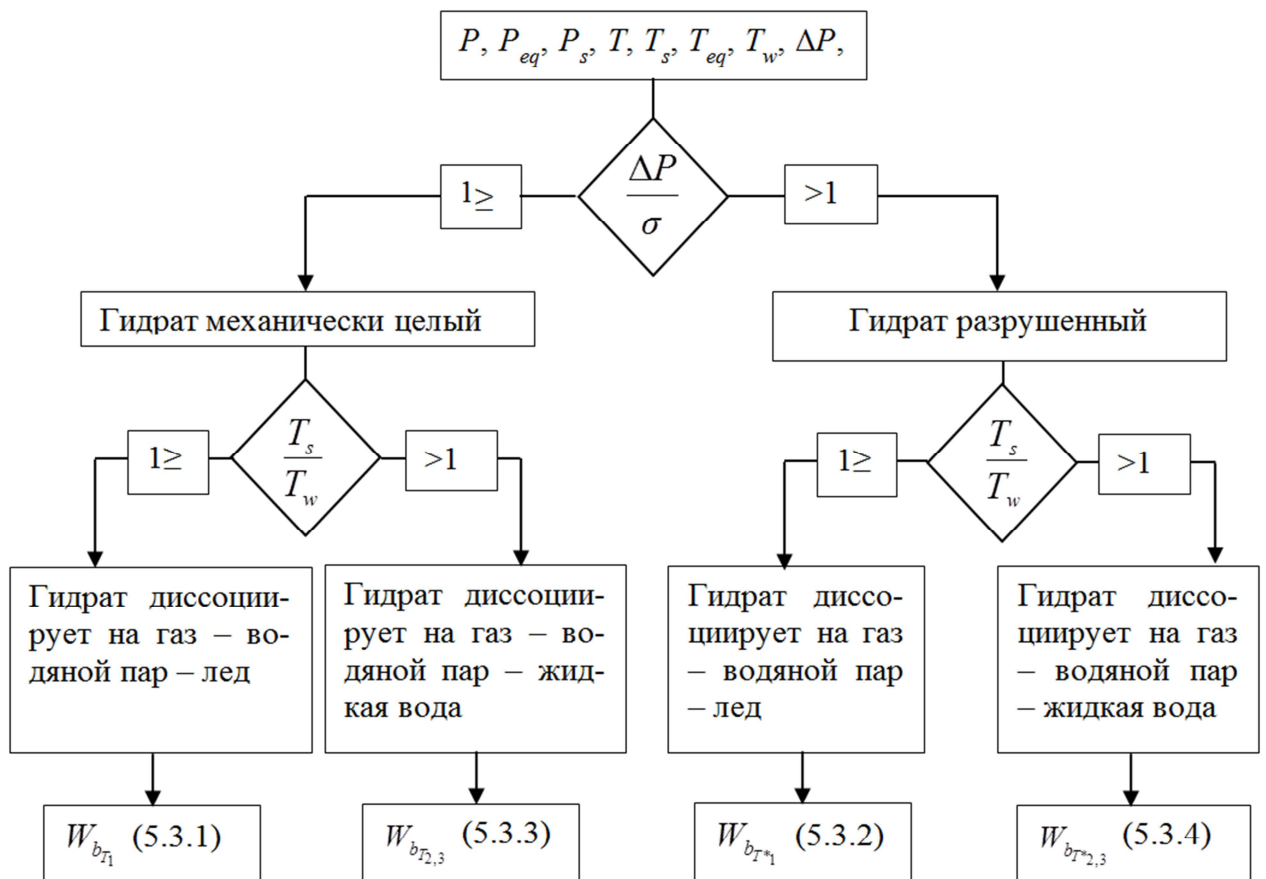


Рисунок 5.3.1 – Схема расчета процесса диссоциации гидратов при совместном действии депрессии и тепла

5.3.4 Промежуточные выводы

Можно отметить, что при стремлении перепада давления к нулю депрессионный вклад в скорость диссоциации исчезает. В этом случае процесс определяется тепловым каналом распада и, в зависимости от величины подводимого теплового потока, может сохранять конечную скорость.

Основной особенностью диссоциации гидратов в условиях сохранения механической целостности является то, что процесс происходит на диссоциирующей гидратной поверхности с разложением кристаллической структуры на гидратообразователь и воду.

Если температура окружающей среды меньше температуры воды на линии равновесия жидкой и твердой фаз, то диссоциирующая гидратная поверхность переходит в статическое метастабильное состояние, проявляющееся в виде образования на ней льда и, возможно, нового гидрата – эффекты самоконсервации и консервации. Диссоциация гидратов в этом случае в основном происходит за счет диффузии газа сквозь лед. Поэтому статическое метастабильное состояние замедляет скорость диссоциации гидратов и способствует продлению времени их существования.

Механическое разрушение гидратов под действием депрессии может идти до частиц микрометрических размеров, взаимодействующих с окружающей средой. При этом эффекта метастабильного состояния в условиях диссоциации разрушаемого гидрата не наблюдается. Если давление окружающей среды превышает равновесное давление гидратов, то диссоциации не происходит. В противном случае, имеет место диссоциация гидратов с выделением гидратообразователя и перестроением кристаллической решетки до ледяной.

Такая диссоциация происходит в условиях превышения удельной энергии депрессии над суммой удельных энергий межкристаллитных связей, разложения кристаллической решетки и расширения газа, выделяющегося в этом процессе. Интенсивность процесса диссоциации механически разрушенного гидрата превышает скорость диссоциации его целого образца.

Выявлено, что скорость диссоциации вначале растет, имеет максимум, а затем уменьшается. Этот экстремум обусловлен влиянием интенсивного роста

энергии, затрачиваемой на расширение газа, выделяющегося в процессе диссоциации в зависимости от депрессионного воздействия на гидраты.

5.4 Анализ условий механического разрушения клатратных гидратов с использованием графоаналитического метода Мора

На основании экспериментальных исследований механических и физико-механических свойств гидраты традиционно относят к хрупким материалам [343, 344]. Однако анализ литературных данных [346–349] показывает, что по характеру деформирования они ближе к классу квазихрупких материалов, для которых разрушение носит преимущественно хрупкий характер, но ему может предшествовать ограниченная локальная пластическая деформация [350].

Формирование гидратной фазы определяется совокупностью термобарических условий системы, включающих давление, температуру, а также состав среды и степень насыщенности ее компонентов (вода, газ, конденсат и др.). В этом отношении процессы образования гидратов во многом аналогичны процессам кристаллизации других твердых тел. Как и многие кристаллические вещества, гидраты могут существовать в различных структурных модификациях, устойчивых в разных термобарических условиях [321]. Изменение температуры и давления приводит к перестройке кристаллической структуры гидрата в более плотную и энергетически выгодную для данных условий фазу [351-355].

При воздействии механических нагрузок на гидрат в объемно-напряженном состоянии подводимая энергия может расходоваться не только на зарождение и рост трещин, но и на структурное перестроение каркаса, приводящее к формированию более устойчивой конфигурации решетки при новых термобарических параметрах. Мелкодисперсная структура гидратов при этом способна частично препятствовать распространению трещин, поскольку границы доменов и дефектных областей выступают в роли барьеров для развития дефектов и распространения трещин.

Следует учитывать, что переход газовой фазы в гидрат сопровождается формированием плотной кристаллической структуры, устойчивость которой обеспечивается повышенным давлением. В связи с этим с механической точки зрения, одним из наиболее эффективных механизмов инициирования разрушения гидрата может быть депрессионная диссоциация, приводящая к возникновению растягивающих напряжений во всем объеме гидратной структуры. В результате формируется объемно-напряженное состояние, характеризующееся возникновением нормальных растягивающих напряжений.

Для механического разрушения гидратов целесообразно рассматривать снижение давления до значений, при которых начинается их разложение вследствие нарушения условий фазового равновесия. Дальнейшее уменьшение давления приводит к усилению растягивающих напряжений, действующих во всех направлениях внутри гидратного тела. При противоположном воздействии – увеличении давления – структура гидрата может сначала перестроиться в более плотную фазу, однако при дальнейшем росте давления также возникает объемно-напряженное состояние, но уже с преобладанием сжимающих напряжений. При этом, как известно [356-358], квазихрупкие материалы значительно менее устойчивы к растяжению, чем к сжатию, особенно в условиях объемного напряженного состояния.

В реальных условиях образования гидратов, например в трубопроводных системах, напряженное состояние гидрата определяется не только давлением, но и рядом дополнительных факторов. К ним относятся динамическое воздействие потока, а также адгезионное взаимодействие гидратных отложений со стенками. Совокупность этих факторов формирует сложное напряженное состояние, включающее как нормальные, так и касательные напряжения. Последние возникают вследствие сдвиговых усилий, обусловленных действием потока газа и сопротивлением адгезионных сил.

При разрушении гидрата путем депрессионного воздействия одновременно протекают два взаимосвязанных процесса:

- образование и распространение трещин по площадкам максимальных касательных напряжений;

- разложение гидратной фазы с выделением газа.

Эти процессы взаимно усиливают друг друга, поскольку развитие трещин облегчает диффузионный выход газа, а разложение гидрата снижает локальную прочность структуры.

Будучи квазихрупким материалом, гидрат чувствителен к различным видам нагружения, при которых возникают растягивающие напряжения, включая изгиб, растяжение и сдвиг.

Для описания механизма разрушения гидратов используется [350] теория Фрейденделя, основанная на представлении о наличии в материале критических дефектов. Такой подход согласуется с классической теорией Гриффитса, связывающей прочность материала с наличием дефектов структуры. Эта теория связана с вероятностным подходом, использующим распределение Вейбулла, и базируется на следующих гипотезах:

- распределение наиболее крупных дефектов подчиняется распределению Фреше;
- дефекты распределены редко и практически не взаимодействуют друг с другом;
- дефекты имеют форму острых микротрещин типа Гриффитса.

Данная теория устанавливает связь между прочностью материала и наличием структурных дефектов и позволяет описывать механику разрушения гидрата как квазихрупкого материала.

Наличие микродефектов структуры приводит к локальной концентрации напряжений вблизи их границ. В результате реальные напряжения в окрестности дефекта могут значительно превышать средние напряжения в материале.

Величина локального напряжения может быть представлена в виде:

$$\sigma_{лок} = K_k \cdot \sigma_{cp}, \quad (5.4.1)$$

где K_k – коэффициент концентрации напряжений, σ_{cp} – среднее напряжение в материале.

При достижении локальными напряжениями критических значений начинается рост трещины, который затем может быть описан в рамках макроскопиче-

ских критериев прочности. В частности, для квазихрупких материалов удобным инструментом анализа является теория Мора–Кулона, позволяющая определить условия разрушения по значениям главных напряжений.

При наличии локальных дефектов, достигающих критических размеров и играющих роль микротрещин, дальнейшее распространение трещины может сопровождаться образованием перед ее вершиной локальной зоны неупругой деформации (рис. 5.4.1). На макроскопическом уровне это проявляется в достижении предельных касательных напряжений, что может быть описано в рамках критериев прочности типа Мора–Кулона.

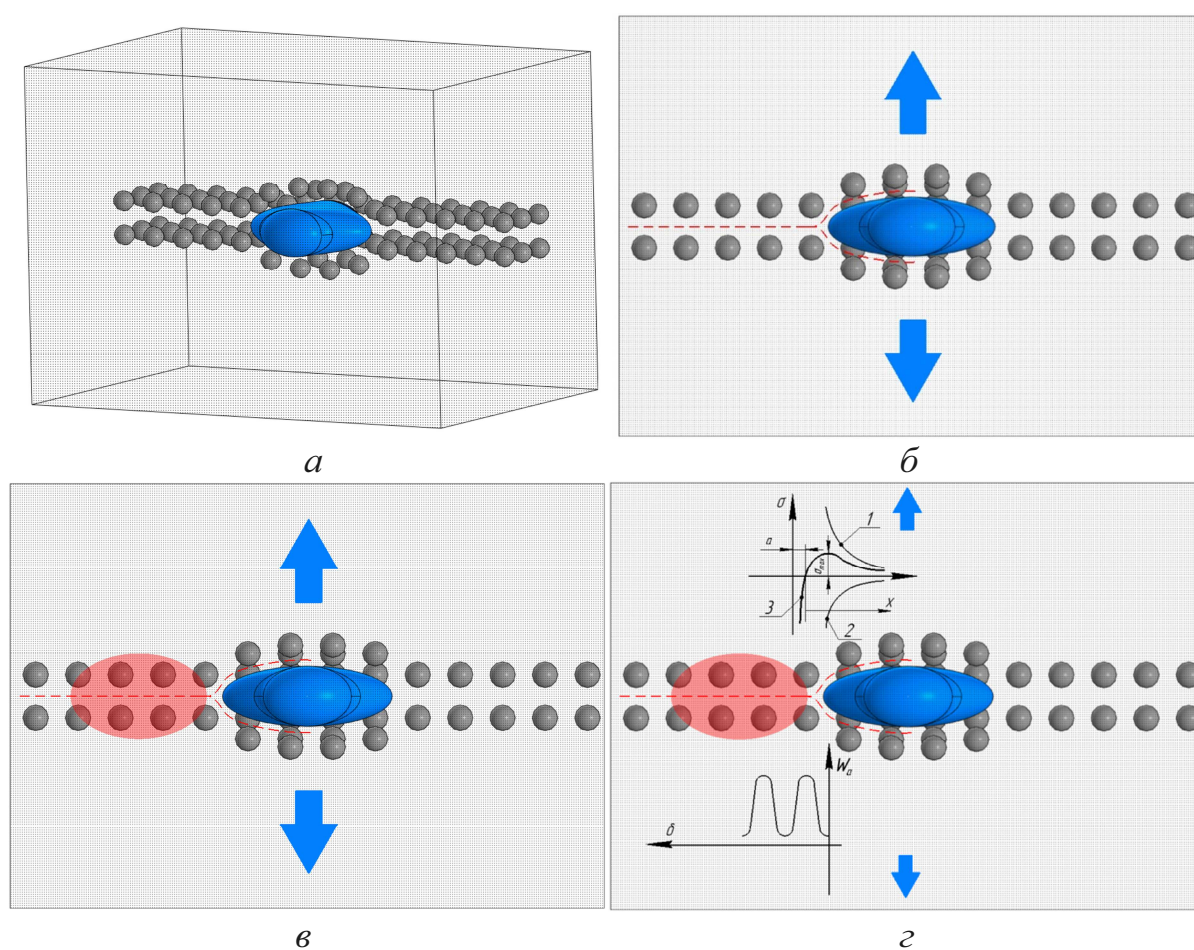


Рисунок 5.4.1 – Дефект структуры в гидрате, сравнимый с микротрещиной:

a – элементарная структуры гидрата с внутренним объемным дефектом структуры; *б* – межатомарное распространение микротрещины в одной из плоскостей (раскрытие дефекта структуры); *в* – зона предразрушения гидрата (характерная квазихрупким материалам); *z* – зависимости сил от межатомного расстояния и энергия, требуемая для роста трещины на межатомное расстояние, где 1 – кривая силы притяжения атомов; 2 – кривая силы отталкивания атомов; 3 – кривая результирующей силы

Рост трещины в гидрате происходит по пути наименьшего сопротивления и может сопровождаться как разрушением более слабых связей между молекулой-гостем и водным каркасом, так и разрывом водородных связей самой льдоподобной матрицы. Первый механизм облегчает выделение газа из полостей, второй определяет собственно разрушение каркаса гидратной структуры. При наличии воды и газа в окружающей среде на вновь образованных поверхностях трещины возможно повторное образование гидратной фазы, что может приводить к частичному «схлопыванию» трещины и усложнять кинетику разрушения.

Для гидратов характерно формирование развитой зоны предразрушения, длина которой значительно превышает ее ширину. В результате эта зона приобретает вытянутую эллиптическую форму (рис. 5.4.1в). При этом вблизи зоны предразрушения практически отсутствуют процессы наклепа и упрочнения, характерные для пластичных материалов.

При распространении трещины каждое межатомное соединение представляет собой энергетический барьер, преодоление которого требует дополнительной энергии. На атомистическом уровне преодоление последовательных межмолекулярных связей носит периодически модулированный характер, что отражает дискретную структуру каркаса. Как показано на рис. 5.4.1г, для разрыва связи в области вершины трещины должны возникнуть напряжения σ , превышающие теоретическую прочность сцепления атомов σ_{max} .

В процессе формирования гидрата возможны дефектные области, связанные с неполным заполнением полостей. Такие вакантные зоны могут быть частично заполнены молекулами воды [119], что приводит к снижению локальных напряжений и стабилизации структуры. Однако даже в этом случае дефектные области остаются концентраторами напряжений и могут рассматриваться как потенциальные центры зарождения трещин.

При анализе разрушения гидратов необходимо учитывать, что большинство моделей механики разрушения разработано для материалов, в которых разрушение сопровождается выделением энергии. В отличие от них разложение гидратов является эндотермическим процессом, сопровождающимся поглощением

тепла. Это приводит к локальному охлаждению среды и может способствовать повторному образованию гидратной фазы вблизи фронта трещины.

Кроме того, наличие дефектов структуры при воздействии давления может сопровождаться локальной перестройкой сети водородных связей и изменением плотности упаковки, что в отдельных случаях временно повышает сопротивление разрушению.

Если на предыдущих этапах исследования в основном рассматривалась потеря устойчивости гидратной структуры, обусловленная термобарическими факторами, то в настоящем разделе анализируется возможность механического разрушения гидратов под действием возникающих напряжений, обусловленных депрессией давления, температурными градиентами и структурной неоднородностью.

Разрушение гидратов происходит по площадкам с максимальными касательными напряжениями, по которым происходит зарождение и распространение трещин. Для описания такого процесса целесообразно использовать теорию прочности Мора–Кулона и основанный на ней графоаналитический метод построения кругов Мора. В графоаналитической интерпретации метод Мора–Кулона обычно использует редукцию по крайним главным напряжениям, что может давать погрешность порядка 10–15 %, однако для качественной и прикладной оценки предельного состояния такая точность приемлема.

Для гидратных образований, ограниченных стенками канала или испытывающих дополнительное сдвиговое воздействие потока, депрессионное воздействие может приводить к объемно-напряженному состоянию, которое в первом приближении описывается условием

$$\sigma_1 > \sigma_2 \geq \sigma_3. \quad (5.4.2)$$

Такая схема далее используется как модельный случай для анализа предельного состояния гидратной структуры. В идеализированном случае равномерного формирования гидрата возможно условие $\sigma_2 = \sigma_3$, однако в реальных условиях это маловероятно (рис. 5.4.2).

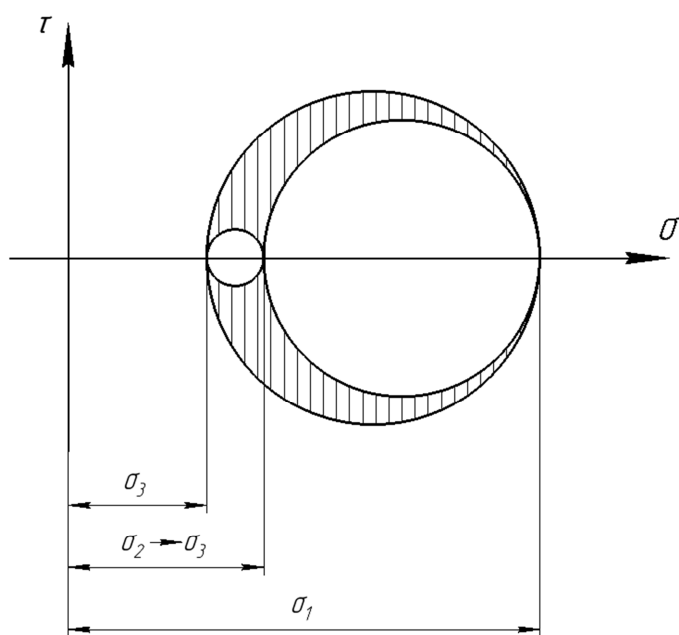


Рисунок 5.4.2 – Круги Мора трех главных направлений напряжений семейства площадок для гидрата

Поскольку при депрессионном воздействии гидрат испытывает одновременно нормальные и сдвиговые нагрузки, для анализа построены предельные огибающие (рис. 5.4.3).

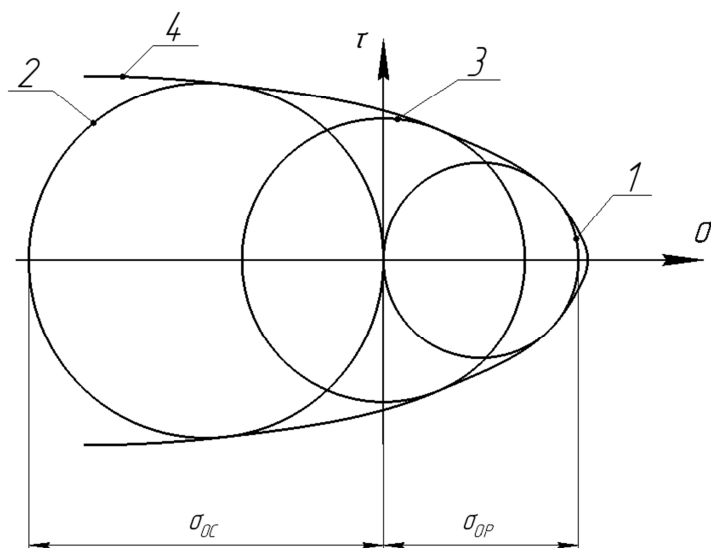


Рисунок 5.4.3 – Круги Мора и предельная огибающая для гидрата:

1 – предельный круг Мора на растяжение; 2 – предельный круг Мора на сжатие; 3 – предельный круг Мора на сдвиг/срез; 4 – предельная огибающая.

Использование предельной огибающей позволяет определить значения главных напряжений σ_1 и σ_3 , соответствующие предельному состоянию гидратной структуры при различных видах напряженного состояния.

Разрушение клатратных гидратов носит термомеханический характер. Механическое разрушение сопровождается локальной диссипацией энергии в зоне трещины, тогда как разложение гидратной фазы в целом носит эндотермический характер и приводит к охлаждению среды. В результате возникает конкуренция двух противоположных процессов, определяющая эволюцию зоны разрушения и объясняющая возможность существования метастабильных состояний.

Кристаллическая структура гидратов является льдоподобной, и многие их механические свойства близки к свойствам гексагонального льда [321]. При этом в природных условиях возможно совместное существование гидратов и льда.

Сравнение механических свойств гидратов с механическими характеристиками льда является оправданным с точки зрения их структурного сходства. Кристаллический каркас гидратов образован тетраэдрической сетью молекул воды, соединенных водородными связями, аналогично структуре гексагонального льда.

Основным различием является наличие в полостях гидратной структуры поглощенных молекул, стабилизирующих водный каркас за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Несмотря на это различие, упругие и прочностные характеристики гидратов и льда оказываются близкими по порядку величины, что позволяет использовать экспериментальные данные для льда в качестве ориентировочных оценок при анализе механических свойств гидратов.

На рис. 5.4.4 приведены круги Мора и предельная огибающая для льда при температуре 268 К, построенные на основе анализа экспериментальных данных [339, 359-361]. Разрушение при одноосном сжатии и растяжении происходит по площадкам максимальных касательных напряжений, расположенным под углом около 45° к направлению приложения нагрузки.

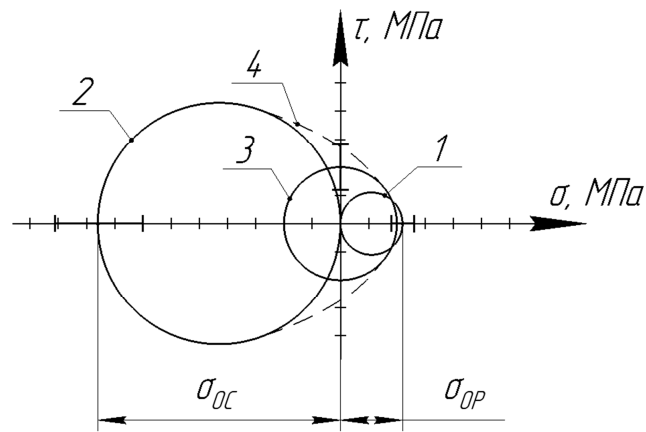


Рисунок 5.4.4 – Круги Мора и предельная огибающая для льда:

1 – предельный круг Мора на растяжение; 2 – предельный круг Мора на сжатие; 3 – Предельный круг Мора на сдвиг/срез; 4 – предельная огибающая.

Предельные значения касательных напряжений составляют:

$$\tau_{OC} \approx 2,1 \pm 0,5 \text{ МПа}, \tau_{OP} \approx 0,52 \pm 0,06 \text{ МПа}.$$

На рис. 5.4.5 представлены круги Мора и предельная огибающая для гидрата метана при температуре -5°C , построенные по экспериментальным данным [345, 347].

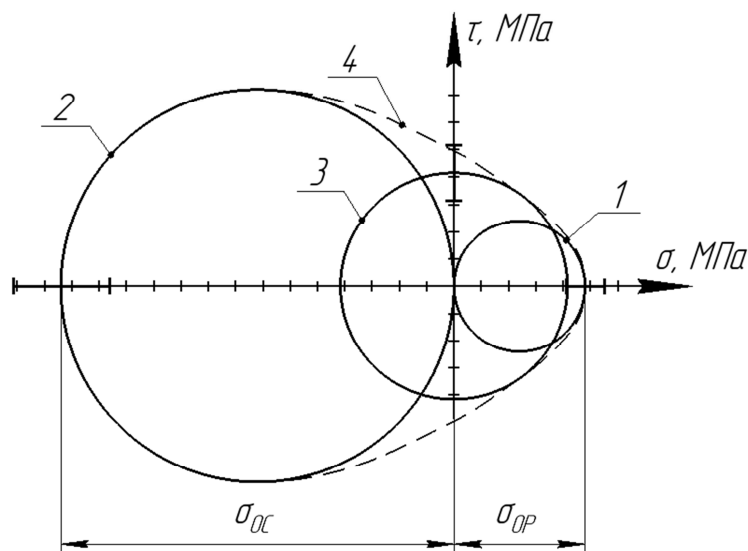


Рисунок 5.4.5 – Круги Мора и предельная огибающая для гидрата метана:

1 – предельный круг Мора на растяжение; 2 – предельный круг Мора на сжатие; 3 – предельный круг Мора на сдвиг/срез; 4 – предельная огибающая

Разрушение гидрата метана при этом также происходит по площадкам максимальных касательных напряжений, расположенным под углом около 45° к направлению главного напряжения.

Предельные значения касательных напряжений составляют:

$$\tau_{OC} \approx 3,65 \pm 0,45 \text{ МПа}, \tau_{OP} \approx 1,23 \pm 0,10 \text{ МПа}.$$

Если круг Мора, построенный для действующих напряжений σ_1 и σ_3 , пересекает предельную огибающую, происходит разрушение гидратной структуры. Если же круг полностью расположен внутри предельной области, гидрат сохраняет устойчивость.

Следует отметить, что гидраты чувствительны к динамическим и циклическим нагрузкам. Работа, необходимая для раскрытия трещины, зависит от скорости деформации и условий окружающей среды. Как уже указывалось, образующаяся трещина может частично стабилизироваться вследствие повторного образования гидратной фазы вдоль ее поверхности, что связано с эндотермическим характером разложения гидратов и локальным снижением температуры.

Это явление может быть связано с эндотермическим характером диссоциации гидрата, который сопровождается тем, что вблизи фронта распространяющейся трещины возникает локальное понижение температуры. Если одновременно сохраняются достаточное давление и количество воды, в этой области могут вновь реализоваться условия гидратообразования.

Следовательно, в зоне распространения трещины процесс не сводится к простому механическому разрушению структуры. Именно этим определяется сложный характер эволюции области образующихся трещин, где механическое нарушение структуры, тепловые эффекты диссоциации и локальные фазовые перестроения оказываются взаимосвязанными.

Важно подчеркнуть, что термодинамический и механический критерии устойчивости гидрата на совпадают и относятся к разным аспектам поведения системы. Термодинамический критерий описывает возможность фазового превращения при данных термобарических условиях, а механический – напротив, связан с достижением в каркасе предельных напряжений и, следовательно, с потерей

структурной целостности. Поэтому механическое разрушение может начаться до термодинамического разложения, а термодинамическая неустойчивость не всегда означает потерю механической целостности. В реальных условиях оба механизма могут реализовываться одновременно, определяя сложный характер разрушения гидратов.

С учетом изложенного представляется целесообразным ввести интегральный термомеханический критерий разрушения гидратной структуры, позволяющий учитывать совместное влияние механических напряжений и термодинамической движущей силы фазового распада:

$$M = \frac{o_{max}}{o_{cr}} + \frac{\Delta G^+}{\Delta G_{re}}, \quad (5.4.3)$$

где o_{max} – максимальное касательное напряжение, определяемое, например, на основе построения кругов Мора; o_{cr} – предельное касательное напряжение разрушения гидратной структуры; ΔG^+ – положительная часть изменения свободной энергии (движущая сила диссоциации гидрата при данных термобарических условиях); ΔG_{re} – характерный энергетический масштаб, соответствующий энергии разрушения межмолекулярных связей в гидратной структуре.

Введенный параметр M представляет собой обобщенный интегральный критерий термомеханической неустойчивости гидратной структуры. Он используется как качественно-количественная мера совместного вклада механического разрушения и термодинамической движущей силы распада и не претендует на роль строгого универсального закона.

Величина M отражает совокупный вклад механических и термодинамических факторов в разрушение гидрата. При значениях $M \gtrsim 1$ можно ожидать переход системы в состояние термомеханической неустойчивости, при котором инициируется разрушение гидратной структуры. При этом возможны различные сценарии:

- при доминировании первого слагаемого реализуется преимущественно механическое разрушение каркаса;
- при доминировании второго слагаемого процесс носит характер термодинамически обусловленной диссоциации;

- при сопоставимых значениях вкладов реализуется совместный термомеханический механизм разрушения, характеризующийся ускоренным развитием трещин и одновременным распадом гидратной фазы.

Введенный параметр позволяет в единой форме описать переход гидратной системы к разрушению с учетом как напряженного состояния, так и степени отклонения системы от равновесных условий существования гидратной фазы.

Таким образом, разрушение гидратов представляет собой сложный термомеханический процесс, определяемый совместным действием термодинамических и механических факторов. Нарушение фазового равновесия вследствие изменения термобарических условий инициирует процессы диссоциации гидратной фазы, тогда как возникающие напряжения приводят к разрушению кристаллического каркаса. Совместное действие этих механизмов определяет условия устойчивости и разрушения гидратов как в природных геологических системах, так и в техногенных объектах добычи и транспорта углеводородного сырья.

Выводы по Главе V

1. Разработанные модели описывают особенности процесса диссоциации целостных и механически разрушенных гидратов. Методы расчетов, созданные на их основе, позволяют определять энергетические и физические параметры этих процессов. С их помощью выявлено, что:

- статические метастабильные состояния механически целых гидратов возникают в условиях снижения давления окружающей среды меньше равновесного существования гидратов и при температуре окружающей среды, не превышающей температуру чистой воды на линии ее равновесия твердой и жидкой фаз;

- динамические метастабильные состояния механически целых гидратов характеризуются возникновением на диссоциирующей поверхности гидратов слоя льда, который тает под воздействием тепла окружающей среды;

- диссоциация гидратов в статических метастабильных состояниях происходит очень медленно, и они в таком состоянии могут существовать в течение длительного времени;

- диссоциация гидратов при динамических метастабильных состояниях более интенсивна, чем при статических;

- интенсивность процесса диссоциации механически разрушенного гидрата превышает скорость диссоциации его целого образца, причем диссоциация гидрата до льда происходит интенсивнее, чем до жидкой воды, при этом, в обоих случаях скорость диссоциации вначале растет, имеет максимум, а затем уменьшается.

2. Механическое поведение гидрата проявляется на трех взаимосвязанных уровнях:

1) микроуровень – энергия взаимодействия поглощенных молекул с гидратным каркасом, его параметры, глубина потенциальной ямы (P_E), локальная кооперативность водородных связей;

2) мезоуровень – образование трещин, формирование ледяной корки, диффузионные и тепловые ограничения (Bi_H , Da_H , анализ Главы IV);

3) макроуровень – объемная прочность, предельные напряжения, кривые Мора, скорость диссоциации.

Предложенное в работе описание связывает эти уровни в единую физическую картину: микроскопические параметры устойчивости каркаса определяют мезоскопическую структуру зоны разрушения, а та – макроскопическую кинетику диссоциации и прочностные характеристики.

3. Проведенный анализ качественно согласуется с предположением о связи предельных напряжений гидратной структуры с энергетическим параметром P_E и параметром решетки: увеличение энергетической устойчивости каркаса и изменение его геометрии сопровождаются ростом сопротивления разрушению. Эти связи качественно согласуются с тем, что механическая устойчивость гидратной структуры определяется энергетикой межмолекулярных взаимодействий и геометрией решетки, рассмотренными в Главах II и III.

4. Модель разрушения гидратной фазы является естественным продолжением термодинамических и кинетических моделей, разработанных в Главах II–IV. Механическое воздействие выступает как фактор, изменяющий локальный энергетический баланс и переводящий систему между режимами метастабильности.

Иерархичность взаимодействий (микро–мезо–макро) и термомеханическая природа разрушения показывают, что гидраты представляют собой уникальный объект физики конденсированных сред, где прочность, тепломассообмен и фазовая устойчивость неразрывно связаны.

Предложенный подход обеспечивает согласованное описание перехода от равновесной гидратной фазы к состоянию распада в широком диапазоне термобарических условий.

Полученные при разработке модели физико-математические зависимости, связывающие параметры особенностей процесса диссоциации гидратов с текущими параметрами среды, а также с термобарическими условиями процесса их образования (т. е. с их «историей») использованы в практических приложениях, представленных в Главе VI.

ГЛАВА VI. ОБОБЩЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МОДЕЛЕЙ ГИДРАТНЫХ ПРОЦЕССОВ

6.1 Общие положения и методологические итоги

Разработанный комплекс моделей объединяет различные уровни описания – от микро- до макроскопического – в рамках единого подхода, основанного на принципах энергетического подобия и неравновесной термодинамики.

В разработанном аппарате гидратообразование рассматривается не как совокупность отдельных эффектов, а как последовательный многоуровневый процесс. В Главе II формируется молекулярно-структурное описание иерархического самоорганизующегося явления, в Главе III равновесные параметры задаются через приведенные координаты, в Главе IV описывается распределение компонентов и рост гидратной фазы с учетом параметра неравновесности, а также балансов тепла и массы, в Главе V – процесс разложения учитывается с механической устойчивостью структуры и режимами термобарической диссоциации.

Тем самым, обеспечивается переход от молекулярных параметров взаимодействия к наблюдаемым макроскопическим характеристикам: термобарическим параметрам, составу, плотности, а также скорости роста и разложения. Это позволяет рассматривать образование и диссоциацию гидратов как взаимосвязанные проявления поведения открытой конденсированной системы с дискретной каркасной структурой, эволюция состояния которой определяется законами сохранения энергии и балансовыми соотношениями неравновесной термодинамики.

В физической интерпретации построенный комплекс описывает переход от водной матрицы к устойчивой гидратной решетке как результат структурного перестроения системы с конкурирующими межмолекулярными взаимодействиями. Устойчивость гидратной структуры при этом определяется соотношением вкладов водородносвязанного каркаса и дисперсионно-индукционного взаимодействия с молекулами-гостями. Это позволяет рассматривать гидраты как удобный объект для анализа устойчивости каркасных структур с включенной фазой.

Разработанные модели охватывают термодинамический, кинетический и механический аспекты поведения гидратов и близких к ним каркасных систем, в которых матрица задается сетью водородных связей, а устойчивость существенно зависит от природы и распределения молекул-гостей по полостям.

Таким образом, разработанный физико-математический аппарат задает иерархию описания фазового превращения, в которой микроскопические и молекулярно-структурные параметры, такие как энергия гидратообразования, параметр решетки и молярная поляризуемость, связаны с макроскопическими.

Подобный подход соответствует многоуровневому описанию конденсированных сред, в котором согласуются статистическое и феноменологическое описание, при этом структурные и термодинамические характеристики не вводятся независимо друг от друга. Напротив, термодинамическое описание строится на основе физически интерпретируемых молекулярных параметров, что позволило перейти от микроскопических механизмов к макроэффектам без лишней параметризации.

Следует подчеркнуть, что предложенный аппарат не заменяет положения классической термодинамики, а представляет альтернативную физически интерпретируемую форму их параметризации, в которой макроскопические равновесные зависимости выражаются через молекулярные характеристики взаимодействия.

Разработанный аппарат описывает как термические и барические воздействия на систему, так и связанные с изменением состава и свободной энергии гидратных систем. Последние рассматриваются как реализация управляемой диссоциации в рамках единой модели фазового перехода, что позволило количественно описать кинетику разрушения гидратов и оптимизировать энергетические параметры технологического процесса.

Таким образом, показана переносимость предложенного описания в пределах рассматриваемого класса гидратных систем: одна и та же система параметров и критериев применяется как для расчета равновесия и состава, так и для анализа ограничений роста/диссоциации и механической устойчивости.

Методологический итог исследования состоит в построении согласованной системы параметров, связывающей энергетические масштабы взаимодействий,

структуру решетки, кинетику переноса и механическую устойчивость, что обеспечивает единый язык описания образования и диссоциации клатратных гидратов.

6.2 Универсальность и физическая интерпретация результатов

Рассмотренные в предыдущем разделе методологические итоги позволяют перейти от анализа отдельных моделей к их сопоставлению и интерпретации как элементов единой физико-математической системы.

Именно в этом контексте раскрывается универсальность разработанного аппарата, объединяющего различные уровни описания процессов гидратообразования и диссоциации в рамках согласованного многоуровневого описания фазовых превращений в клатратных гидратах и близких каркасных системах. Под универсальностью в настоящей работе понимается инвариантность структуры описания при изменении состава системы, диапазона термобарических параметров и масштаба рассмотрения, при сохранении физической интерпретируемости параметров модели. Параметры, введенные в Главах II-V (энергия поглощения, поляризуемость, псевдокритические координаты, параметр решетки, метастабильные состояния), образуют согласованную систему взаимосвязанных величин. Они описывают не отдельные частные случаи, а общие закономерности устойчивости кристаллических структур с водородными связями.

Такое обобщение позволяет рассматривать клатратные гидраты как модельные объекты физики конденсированного состояния, в которых наглядно проявляются общие черты фазовых переходов в каркасных водородносвязанных конденсированных средах. Предложенный физико-математический аппарат объединяет термодинамические, кинетические и механические описания процессов образования и диссоциации клатратных гидратов в рамках единой концепции, основанной на энергетическом подобии и принципах самоорганизации конденсированных систем.

Построенные модели охватывают переход от локальных энергетических и структурных масштабов к устойчивому макросостоянию, описываемому равновесными зависимостями и режимами роста/разложения с учетом ограничений переноса.

В термодинамическом аспекте предложенные зависимости описывают равновесные и метастабильные состояния гидратных систем через функциональные связи между давлением, температурой и составом [362]. Уравнения, полученные для равновесных кривых, обеспечивают воспроизводимость экспериментальных данных в широких диапазонах термобарических параметров и позволяют количественно описывать влияние молекулярных свойств гидратообразователей на фазовое равновесие.

Кинетические параметры, рассмотренные в Главе IV, описывают формирование гидратной фазы в неравновесных условиях и задают связь между скоростью роста, массо- и теплопередачей. Введение параметра неравновесности позволило связать скорость фазового превращения не только с термодинамической движущей силой, но и с геометрическими характеристиками, а также с условиями тепло- и массопереноса. В результате переход от предельного равновесного описания к реальным условиям гидратообразования, лимитирующихся диффузией и отводом тепловой энергии, был выполнен в рамках единой схемы, а не путем введения поправок.

Механические модели, представленные в Главе V, описывают поведение гидратной фазы при снижении давления и подводе тепла, тем самым, позволяя рассматривать устойчивость гидратов не только в термодинамическом, но и в механическом контексте. Использование предельных состояний по теории Мора-Кулона и построение семейства кругов Мора для гидратов и льда позволило интерпретировать их как квазихрупкие материалы, для которых потеря устойчивости связана с достижением предельных напряжений и последующим преимущественно хрупким разрушением после ограниченной локальной неупругой релаксации.

Термодинамические, кинетические и механические модели образуют согласованную схему, описывающую не отдельные этапы, а весь цикл рассматриваемых фазовых превращений: от формирования гидратной структуры и распределения компонентов по полостям решетки – до диссоциации и разрушения.

В созданном комплексе рассматривается развитие идеи закона соответственных состояний применительно к гидратным системам, для которых в каче-

стве масштабного фактора используется молярная поляризуемость. В данной постановке она отражает не просто молекулярное свойство компонента, а его способность изменять характер взаимодействия с водной матрицей и, тем самым, влиять на глубину потенциальной ямы и устойчивость гидратной структуры. Введение псевдокритических параметров гидратообразования позволило перейти к нормированному описанию многокомпонентных систем, включая области, в которых отдельные гидратообразователи находятся в сверхкритической области. При этом использование молярной поляризуемости модифицирует приведенные координаты применительно к твердофазным гидратным системам, для которых определяющими оказываются не только критические параметры компонентов, но и структурно-энергетические особенности процесса.

Аналогия с критическими явлениями второго рода в данном случае носит физико-интерпретационный характер и не предполагает строгого тождества с универсальными критическими показателями классических моделей Ландау-Гинзбурга.

С физической точки зрения, разработанные модели описывают устойчивость гидратных структур как результат конкуренции нескольких факторов: энтальпийного выигрыша при образовании водородносвязанного каркаса и поглощении молекул, энтропийных потерь при упорядочении льдоподобных ассоциатов молекул воды, а также кинетических ограничений переноса и перестроения. Поэтому переход от льдоподобных ассоциатов к устойчивой кристаллической решетке следует рассматривать как процесс структурного упорядочения, в котором локальные флуктуации плотности и конфигурации водородных связей при определенных термобарических условиях приводят к формированию структур.

В этом смысле разработанный аппарат воспроизводит характерные для физики конденсированного состояния закономерности: иерархичность структуры, конкуренцию взаимодействий, кооперативный характер стабилизации фазы и связь между микроскопическим строением и макроскопическим описанием.

Квадрупольные точки клатратных систем, являясь многофазными узлами диаграммы состояний, служат удобными реперными точками для сопоставления различных режимов устойчивости, метастабильности и фазовых переходов.

Универсальность предложенного аппарата проявляется также в существовании безразмерных параметров, объединяющих термодинамические, кинетические и механические характеристики системы. К ним относятся параметр энергетического подобия Pe , гидратный аналог числа Стефана Ste_H , числа Био Bi_H и Дамкелера Da_H , а также оценочные критерии, характеризующие устойчивость и выход из метастабильных состояний при диссоциации.

Это позволяет интерпретировать гидратные системы как удобный объект физики конденсированных сред, в котором проявляются фундаментальные механизмы структурного упорядочивания, метастабильности и перехода между неустойчивыми состояниями.

6.3 Верификация и сопоставление с экспериментом

Достоверность и воспроизводимость разработанного физико-математического аппарата подтверждаются результатами сопоставления расчетных данных с экспериментальными сведениями, опубликованными в отечественной и зарубежной литературе. Сравнение охватывало широкий диапазон термобарических условий и включало как индивидуальные, так и многокомпонентные системы, в том числе, с жидкими и сверхкритическими компонентами.

Верификация проводилась не только для оценки численной точности, но и для проверки того, насколько единая структура модели сохраняет работоспособность при переходе между различными типами гидратообразователей и разными областями фазовых диаграмм. В областях, в которых результаты особенно чувствительны к составу флюида и к описанию свойств, включая критические состояния, разработанный комплекс сохраняет сопоставимую с экспериментом точность, что указывает на корректность выбранных масштабных параметров и на физическую состоятельность принятого описания.

Для характерного параметра ячейки гидратов средние отклонения расчетных от экспериментальных не превышают 0,09 %, что подтверждает корректность выбранной зависимости, принятых коэффициентов и обоснованность учета темпе-

ратурной зависимости для этого структурного параметра. При расчете других молекулярных, а также энергетических параметров гидратов структур КС-I и КС-II среднее расхождение составляет около 2 % по отношению к калориметрическим данным, что также свидетельствует о физической состоятельности принятого разделения энтальпийных вкладов.

Рассчитываемые в Главе III по разработанным степенному, логарифмическому и полиномиальному уравнениям зависимости равновесной температуры гидратообразования для индивидуальных гидратообразователей также показали высокую степень согласованности с экспериментальными данными. Диапазоны верификации при этом не были едиными и определялись природой гидратообразователя и объемом доступных экспериментальных данных. Для индивидуальных систем совокупно использованные данные охватывали интервалы температур примерно 150–325 К и давлений от единиц кПа до сотен МПа, тогда как для многокомпонентных систем верификация выполнялась преимущественно в диапазоне 270–290 К и 0,6–26 МПа, характерных для реальных многокомпонентных гидратообразующих систем. Средние отклонения расчетной равновесной температуры составляют 0,14 % для 21 индивидуальной газообразной системы и 0,11 % для жидких гидратообразователей в рассмотренных системах, что свидетельствует о высокой степени согласованности с экспериментальными данными. Для многокомпонентных систем средние расхождения составили от 0,11 % до 1,1 %, что также в основном находится в пределах экспериментальной погрешности. Увеличение отклонений с ростом числа компонентов связано с усложнением состава гидратной фазы, селективным заполнением полостей и ограничениями линейного правила смешения.

Проведенный анализ показал, что введение псевдокритических и приведенных параметров гидратообразования, взвешенных по молярной поляризуемости компонентов, обеспечивает физически содержательное и согласованное описание термобарических условий гидратообразования для индивидуальных и многокомпонентных систем.

Согласованность результатов наблюдается и при расчете распределения компонентов между фазами (Глава IV), где модель воспроизводит наблюдаемые тенденции селективного перераспределения.

Дополнительная проверка проведена по независимым данным о диссоциации гидратов при понижении давления и нагреве (Глава V). Модели термобарической диссоциации учитывают механическое состояние гидрата и эффекты самоконсервации. Сопоставление показало, что термодинамические, кинетические и механические зависимости методологически связаны и численно согласованы.

Тем самым, формируется единая система параметров, отдельные элементы которой могут быть проверены независимо, согласованно описывая один и тот же физический объект. Это подтверждает внутреннюю непротиворечивость разработанного комплекса и показывает, что различные модели не требуют самостоятельной подгонки параметров, что особенно важно, поскольку согласованность параметров отличает аппарат от набора частных корреляционных схем.

Благодаря этому, разработанный подход может быть использован не только для описания уже исследованных систем, но и как основа для оценки поведения других гидратообразующих систем в пределах рассматриваемого класса, а также для менее изученных фтор- и серосодержащих соединений, для которых наборы экспериментальных данных пока ограничены.

Таким образом, выполненная верификация показывает, что предложенный физико-математический аппарат обладает высокой предсказательной способностью для рассматриваемого класса гидратных систем и внутренней физической согласованностью. Сопоставимая с экспериментальными результатами точность указывает на то, что разработанное описание адекватно отражает основные закономерности фазовых переходов и может служить надежной основой для моделирования гидратных процессов в задачах физики конденсированного состояния.

6.4 Применимость и реализованные результаты

Результаты работы стали основой для ряда технологических решений [363-374], что подтверждает практическую значимость разработанного физико-математического аппарата. При этом их физическая основа остается общей: любое воздействие рассматривается как фактор, изменяющий свободную энергию гидратной структуры и, следовательно, смещающий условия фазового равновесия и режим протекания фазового превращения.

Такое понимание обеспечивает физическую преемственность между теоретическими моделями и инженерными реализациями, а также позволяет рассматривать технологические процессы как управляемые фазовые переходы в конденсированных системах.

На основе предложенных теоретических зависимостей разработаны методики и принципы, основанные на описанных моделях термобарических и энергетических процессов:

- методы определения равновесных термобарических параметров (патенты РФ № 2625544, № 2667699, № 2678258, № 2694272, № 2775996);
- методы расчета плотности и гидратного числа (патент РФ № 2787739);
- методы прогнозирования устойчивости гидратных систем при изменении состава и давления (патенты РФ № 2805063, № 2829893, № 2838021);
- технологические решения по контролю фазового состояния, предупреждению гидратообразования и управляемой диссоциации гидратов (патенты РФ № 2633262, № 2649162, № 2838860).

Реализованные решения опираются на единый физико-математический аппарат, основанный на уравнениях энергетического подобия и неравновесной термодинамики, что обеспечивает преемственность между теоретическими расчетами и практикой.

Следует подчеркнуть, что инженерные примеры реализации являются следствием фундаментальных закономерностей, выявленных в рамках разработанной теории, а не самостоятельным эмпирическим направлением исследований.

Разработанные технологии нашли применение в производственной деятельности предприятий (см. Приложения к Главе VI) топливно-энергетического комплекса:

- ООО «НК «Роснефть» - НТЦ» - при разработке документации по обустройству месторождений Компании ПАО «Роснефть»;
- филиала «Ставропольское УПХГ» ООО «Газпром ПХГ» – при установлении термобарических условий образования гидратов в безгидратных технологических режимах работы скважин и наземных систем крупнейшего в мире Северо-Ставропольского ПХГ в зеленой свите, что способствовало повышению надежности выполнения плановых объемов отбора газа из хранилища;
- филиала «Краснодар бурение» ООО «Газпром бурение» – при составлении и исполнении планов работ по бурению и испытанию скважин;
- ООО «Гидронефтегаз» – при очистке установок подготовки газа и теплообменного оборудования.

Полученные охранные документы и внедрения подтверждают, что разработанный аппарат обладает не только теоретической, но и прикладной реализуемостью.

Кроме того, разработанные методы внедрены в учебный процесс ведущих российских вузов – Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина, Пермского национального исследовательского политехнического университета, Кубанского государственного университета.

Физико-математическое моделирование процессов гидратообразования и диссоциации обеспечило научно-технический эффект, поскольку позволило:

- повысить надежность эксплуатации газотранспортных и подземных систем хранения газа за счет прогнозирования зон образования гидратов;
- оптимизировать энергетические параметры технологических процессов подготовки и транспортировки углеводородов;
- создать методологическую основу для расчетного проектирования безгидратных режимов и процессов контролируемой диссоциации.

Результаты исследований сформировали основу для ряда физико-технологических решений, объединяющих термодинамическое моделирование, кинетический контроль и механическую устойчивость гидратных структур.

Ряд технических решений, разработанных с использованием предложенных расчетных подходов, был отмечен международными наградами:

- золотая медаль Международного салона изобретений и инноваций «Гран-при Эйфель» (г. Париж, Франция, 2019 г.);

- золотая медаль XXII Международного салона изобретений «Инвентика-2018» (г. Яссы, Румыния, 2018 г.);

- почетный диплом Университета нефти и газа (г. Плоешти, Румыния, 2018 г.).

Международные награды и экспертные оценки подтверждают прикладную востребованность разработанных решений, однако корректность физико-математического аппарата определяется, прежде всего, его теоретической обоснованностью и экспериментальной верификацией, рассмотренной выше.

Разработанный физико-математический комплекс процессов образования и диссоциации гидратов продемонстрировал согласованность описания явлений на всех уровнях – от молекулярно-структурного уровня к прикладным расчетным постановкам и возможность практического управления фазовыми состояниями конденсированных систем.

Тем самым, результаты работы связывают фундаментальную физику с прикладными технологиями, реализуя принцип единства теории и практики в исследовании устойчивости и преобразований клатратных структур.

6.5 Научные перспективы и общие следствия

Разработанный физико-математический аппарат открывает возможности для дальнейшего расширения теоретического описания процессов в других конденсированных системах с включенными фазами. Примененный подход, основанный на принципах энергетического подобия, иерархичности структуры и неравно-

весной термодинамики, может быть адаптирован для анализа сорбционных комплексов, ледяных каркасов с органическими молекулами, систем хранения водорода, диоксида углерода и других веществ, где определяющую роль играют водородные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия. В этих системах, также как и в клатратных гидратах, проявляются аналогичные закономерности: конкуренция энтальпийных и энтропийных факторов, формирование метастабильных состояний и переход к упорядоченным конфигурациям с минимальной свободной энергией.

Полученные зависимости могут быть использованы для анализа термодинамической, механической и структурной устойчивости клатратных и родственных систем при различных внешних воздействиях – барических, температурных и механических.

Перспективным направлением является учет дефектности и морфологии гидратной фазы (пористость, трещиноватость, размерные эффекты) как факторов, влияющих на эффективные коэффициенты переноса и механические критерии устойчивости, а также расширение правил смешения для составов с выраженной неидеальностью.

В более широком смысле результаты иллюстрируют общие механизмы структурного упорядочения и устойчивости многофазных конденсированных сред с каркасной структурой и включенной фазой. Формирование гидратной решетки из льдоподобных ассоциатов является частным примером перехода к более упорядоченной конфигурации при конкуренции энтальпийных и энтропийных факторов и при наличии кинетических ограничений переноса.

Клатратные гидраты в этом смысле занимают промежуточное положение между молекулярными кристаллами, сорбционными каркасными структурами и другими конденсированными системами с водородносвязанной матрицей и включенной фазой, что делает их удобным модельным объектом для исследования механизмов структурного упорядочения, локализации молекул в каркасной среде и возникновения метастабильных состояний.

Таким образом, разработанный физико-математический аппарат можно рассматривать как шаг к более общему описанию фазовых превращений в каркасных конденсированных средах, устойчивость которых определяется конкуренцией межмолекулярных взаимодействий, структурных ограничений и кинетики переноса.

В обобщенном виде результаты работы позволяют сформулировать следующее положение для рассматриваемого класса систем: устойчивость и эволюция клатратных структур определяются конкуренцией энергетических вкладов межмолекулярных взаимодействий и кинетических ограничений переноса, при этом переход системы между устойчивыми и неустойчивыми состояниями описывается едиными безразмерными критериями, связывающими термодинамические и механические параметры.

Совокупность теоретических выводов, численной верификации и инженерной реализации показывает, что разработанный физико-математический комплекс представляет собой внутренне согласованную систему моделей, в которой энергетические, структурные и кинетические параметры рассматриваются в рамках единой концепции, а не как независимый набор параметров. Это позволяет рассматривать предложенный аппарат как основу дальнейшего развития обобщенного подхода к анализу структурной устойчивости и фазовых превращений в иерархически организованных конденсированных средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 погло-

щенных молекул в полостях гидратной решетки, а также учтен дополнительный вклад молекул воды в баланс заполнения полостей, что позволило уточнить физическую интерпретацию молекулярного механизма гидратообразования в рамках принятой модели.

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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sloan, E. D. Clathrate hydrates of natural gases / E. D. Sloan, C. A. Koh. – 3rd ed. – Boca Raton ; London ; New York : CRC Press, 2007. – 720 p.
2. van der Waals, J. H. Clathrate solutions / J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw // *Advances in Chemical Physics*. – 1959. – Vol. 2. – P. 1–57.
3. Бык, С. Ш. Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина ; под ред. С. Ш. Быка. – М. : Химия, 1980. – 296 с.
4. Истомин, В. А. Газовые гидраты в природных условиях / В. А. Истомин, В. С. Якушев. – М. : Недра, 1992. – 236 с.
5. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) / E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – Vol. 83, no. 8. – P. 1637–1641.
6. von Stackelberg, M. Feste Gashydrate. II. Struktur und Raumchemie / M. von Stackelberg, H. R. Müller // *Zeitschrift für Elektrochemie*. – 1954. – Bd. 58, Nr. 1. – S. 25–39.
7. Дядин, Ю. А. Термодинамика клатратов при неустойчивом пустом каркасе хозяина. I. Клатраты клеточного типа / Ю. А. Дядин, В. Р. Белослудов // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. – 1986. – № 5, вып. 2. – С. 72–79.
8. Дядин, Ю. А. Клатратные гидраты при высоких давлениях. Фазовые диаграммы / Ю. А. Дядин, Ф. В. Журко, И. В. Бондарюк. – Новосибирск : Наука, 1987. – 41 с.
9. Гудковских, С. В. Исследование стабильности и упругих свойств газогидратных каркасов и льда с учетом протонного беспорядка : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 02.00.04 / Гудковских С. В. – Тюмень, 2021. – 127 с.
10. Дядин, Ю. А. Газовые гидраты / Ю. А. Дядин, А. Л. Гушин // *Сороковский образовательный журнал*. – 1998. – № 3. – С. 55–65.
11. Hassanpouryouzband, A. Gas hydrates in sustainable chemistry / A. Hassanpouryouzband, E. Joonaki, M. Vasheghani Farahani [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49, no. 15. – P. 5225–5309.

12. Макогон, Ю. Ф. Плотность гидратов природных газов / Ю. Ф. Макогон // Труды МИНХиГП. – 1970. – № 88. – С. 232–235.
13. von Stackelberg, M. Feste Gashydrate. VI. Die Gitteraufweitungsarbeit / M. von Stackelberg, W. Jahns // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1954. – Bd. 58, Nr. 3. – S. 162–164.
14. Pauling, L. The structure of chlorine hydrate / L. Pauling, R. E. Marsh // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1952. – Vol. 38, no. 2. – P. 112–118.
15. Solid hydrates of some halomethanes / T. A. Wittstruck, W. S. Brey, A. M. Buswell [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 1961. – Vol. 6, no. 3. – P. 343–346.
16. von Stackelberg, M. Feste Gashydrate. VII. Hydrate wasserlöslicher Äther / M. von Stackelberg, B. Meuthen // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1958. – Bd. 62. – S. 130–131.
17. Bertie, J. E. The infrared spectrum of ethylene oxide clathrate at 100 K between 4000 and 360 cm^{-1} / J. E. Bertie, D. A. Othen // Can. J. Chem. – 1973. – Vol. 51, no. 8. – P. 1159–1168.
18. Gough, S. R. Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on decomposition / S. R. Gough, D. W. Davidson // Can. J. Chem. – 1971. – Vol. 49. – P. 2691–2699.
19. Herri, J.-M. Étude de la formation de l'hydrate de méthane par turbidimétrie in situ : thèse de doctorat / J.-M. Herri. – Université Pierre et Marie Curie - Paris VI ; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1996. – 314 p.
20. Falenty, A. Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate / A. Falenty, T. C. Hansen, W. F. Kuhs // Nature. – 2014. – Vol. 516, no. 7530. – P. 231–233.
21. 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.
22. Roozeboom, H.W. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre : in 2 Bd. / H. W. Roozeboom. – Bd. 2. – Braunschweig, 1918. – 217 s.

23. Parrish, W. R. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures / W. R. Parrish, J. M. Prausnitz // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1972. – Vol. 11, no. 1. – P. 26–35.
24. Sloan, E. D. Natural gas hydrates / E. D. Sloan // *Journal of Petroleum Technology*. – 1991. – Vol. 43, no. 12. – P. 1414–1417.
25. Kvamme, B. Kinetics of hydrate formation from nucleation theory / B. Kvamme // *International Journal of Offshore and Polar Engineering*. – 2002. – Vol. 12, no. 4. – P. 256–263.
26. Rodger, P. M. Stability of gas hydrates / P. M. Rodger // *Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – Vol. 94, no. 15. – P. 6080–6089.
27. Alavi, S. Hydrogen-gas migration through clathrate hydrate cages / S. Alavi, J. A. Ripmeester // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46, no. 32. – P. 6102–6105.
28. Englezos, P. Gibbs free energy analysis for the supersaturation limits of methane in liquid water and the hydrate-gas-liquid water phase behavior / P. Englezos, P. R. Bishnoi // *Fluid Phase Equilibria*. – 1988. – Vol. 42. – P. 129–140.
29. Kashchiev, D. Driving force for crystallization of gas hydrates / D. Kashchiev, A. Firoozabadi // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – Vol. 241, no. 1–2. – P. 220–230.
30. Assessing thermodynamic models and introducing novel method for prediction of methane hydrate formation / M. Mohamadi-Baghmolaei, A. Hajizadeh, R. Azin [et al.] // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2018. – Vol. 8. – P. 1401–1412.
31. Ng, H.-J. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol / H.-J. Ng, D. B. Robinson // *Fluid Phase Equilibria*. – 1985. – Vol. 21, iss. 1–2. – P. 145–155.
32. John, V. T. A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates / V. T. John, K. D. Papadopoulos, G. D. Holder // *AIChE Journal* – 1985. – Vol. 31, no. 2. – P. 252–259.

33. Chen, G. J. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts / G. J. Chen, T. M. Guo // *Fluid Phase Equilibria*. – 1996. – Vol. 122, no. 1–2. – P. 43–65.
34. Du, Y. Prediction of hydrate formation for systems containing methanol / Y. Du, T. M. Guo // *Chemical Engineering Science*. – 1990. – Vol. 45, no. 4. – P. 893–900.
35. Katz, D. L. Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases / D. L. Katz // *Transactions of the AIME*. – 1945. – Vol. 160, no. 1. – P. 140–149.
36. Klauda, J. B. Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates / J. B. Klauda, S. I. Sandler // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – Vol. 58, no. 1. – P. 27–41.
37. Yousefi, H. Predicting the Hydrate Formation Temperature by a New Correlation and Neural Network / H. Yousefi, E. Shamohammadi, E. Khamehchi // *Gas Processing Journal*. – 2013. – Vol. 1, no. 1. – P. 41–50.
38. Aboali, D. New predictive method for estimation of natural gas hydrate formation temperature using genetic programming / D. Aboali, E. Khamehchi // *Neural Computing and Applications*. – 2019. – Vol. 31. – P. 2485–2494.
39. Xu, C. G. A new way promoting hydrate formation with high energy efficiency and its effect mechanism / C. G. Xu, W. Zhang, H. Y. Li, C. W. Xiao, X. S. Li // *Fuel*. – 2021. – Vol. 296. – Art. 120694.
40. Englezos, P. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates / P. Englezos, N. Kalogerakis, P. D. Dholabhai, P. R. Bishnoi // *Chemical Engineering Science*. – 1987. – Vol. 42, no. 11. – P. 2647–2658.
41. Макогон, Ю. Ф. Газовые гидраты, предупреждение их образования и использование / Ю. Ф. Макогон. – М. : Недра, 1985. – 232 с.
42. Гройсман, А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов / А. Г. Гройсман. – Новосибирск : Наука, 1985. – 95 с.
43. Шабаров, А. Б. Экспериментальное исследование газогидратообразования пропан-бутановой смеси / А. Б. Шабаров, А. В. Ширшова, М. Ю. Данько, Н. С. Комиссарова // *Вестник Тюменского государственного университета*. – 2009. – № 6. – С. 73–82.

44. Современная кристаллография : в 4 т. Т. 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров [и др.]. – М. : Наука, 1980. – 407 с.
45. Kvamme, B. Polar guest-molecules in natural gas hydrates / B. Kvamme, O. K. Førrisdahl // *Fluid Phase Equilibria*. – 1993. – Vol. 83. – P. 427–435.
46. Kvamme, B. Hydrate nucleation, growth, and induction / B. Kvamme, S. A. Aromada, N. Saeidi, T. Hustache-Marmou, P. Gjerstad // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, no. 6. – P. 2603–2619.
47. Kvamme, B. Kinetics of hydrate formation, dissociation and reformation / B. Kvamme // *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*. – 2021. – Vols. 1–2. – Art. 100004.
48. Манаков, А. Ю. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов / А. Ю. Манаков, Н. В. Пеньков, Т. В. Родионова [и др.] // *Успехи химии*. – 2017. – Т. 86, № 9. – С. 845–869.
49. Uchida, T. Observations of CO₂-hydrate decomposition and reformation processes / T. Uchida, T. Ebinuma, H. Narita // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – Vol. 217. – P. 189–200.
50. Walsh, M. R. Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth / M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, D. T. Wu // *Science*. – 2009. – Vol. 326, no. 5956. – P. 1095–1098.
51. Davidson, D. W. Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico / D. W. Davidson, S. K. Garg, S. R. Gough [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1986. – Vol. 50, no. 4. – P. 619–623.
52. Якушев, В. С. Особенности существования газовых гидратов в породах при отрицательных температурах / В. С. Якушев, В. А. Истомин // *Геохимия*. – 1990. – № 6. – С. 899–903.
53. Stern, L. A. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm / L. A. Stern, S. Circone, S. H. Kirby, W. B. Durham // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105, no. 9. – P. 1756–1762.

54. Kim, H. C. Kinetics of methane hydrate decomposition / H. C. Kim, P. R. Bishnoi, R. Heidemann, S. S. Rizvi // *Chemical Engineering Science*. – 1987. – Vol. 42. – P. 1645–1653.
55. Englezos, P. Formation and decomposition of gas hydrates of natural gas components / P. Englezos, N. Kalogerakis, P. R. Bishnoi // *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*. – 1990. – Vol. 8. – P. 89–101.
56. Yousif, M. H. Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media / M. H. Yousif, H. H. Abass, M. Selim, E. D. Sloan // *SPE Reservoir Engineering*. – 1991. – Vol. 6, no. 1. – P. 69–76.
57. Kawamura, T. Experimental study of enhanced gas recovery from gas hydrate bearing sediments by inhibitor and steam injection methods / T. Kawamura, M. Ohtake, Y. Sakamoto [et al.] // *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*. – Vancouver, Canada, 2008. – P. 1–7.
58. Falenty, A. Self-preservation of CO₂ gas hydrates: surface microstructure and ice perfection / A. Falenty, W. F. Kuhs // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Vol. 113, no. 49. – P. 15975–15988.
59. Vlasov, V. A. Diffusion model of gas hydrate dissociation into ice and gas that takes into account the ice microstructure / V. A. Vlasov // *Chemical Engineering Science*. – 2020. – Vol. 215. – Art. 115443.
60. Kuhs, W. F. Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates / W. F. Kuhs, G. Genov, D. K. Staykova, T. Hansen // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 6. – P. 4917–4920.
61. Шагапов, В. Ш. К теории образования и разложения газогидратных частиц в процессе их всплытия в воде / В. Ш. Шагапов, Б. И. Тазетдинов, О. Р. Нурисламов // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. – 2013. – № 6(26). – С. 106–113.
62. Власов, В. А. Математическая модель эффекта самоконсервации газовых гидратов / В. А. Власов // *Инженерно-физический журнал*. – 2019. – Т. 92, № 6. – С. 2449–2457.

63. Peng, D.-Y. A new two-constant equation of state / D.-Y. Peng, D. B. Robinson // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1976. – Vol. 15, no. 1. – P. 59–64.
64. Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G. Soave // *Chemical Engineering Science*. – 1972. – Vol. 27, no. 6. – P. 1197–1203.
65. Holder, G. D. Phase behavior in systems containing clathrate hydrates: a review / G. D. Holder, S. Zetts, N. Pradhan // *Reviews in Chemical Engineering*. – 1988. – Vol. 5. – P. 1–70.
66. Miller, S. L. The occurrence of gas hydrates in the solar system / S. L. Miller // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1961. – Vol. 47, no. 11. – P. 1798–1808.
67. Кошелев, В. С. Давление диссоциации некоторых гидратов / В. С. Кошелев, С. Ш. Бык, В. И. Фомина // *Газовое дело*. – 1971. – № 11. – С. 21–23.
68. Selleck, F. T. Phase behavior in the hydrogen sulfide–water system / F. T. Selleck, L. T. Carmichael, B. H. Sage // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1952. – Vol. 44. – P. 2219–2226.
69. van Cleeff, A. Gas hydrates of nitrogen and oxygen. II / A. van Cleeff, G. A. M. Diepen // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1965. – Vol. 84, no. 8. – P. 1085–1093.
70. Истомин, В. А. Термодинамическое моделирование газогидратных систем для решения задач добычи газа : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04 / Истомин В. А. – М. : ВНИИ природных газов и газовых технологий, 1999. – 285 с.
71. Ghiasi, M. M. Initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases based on new empirical correlation / M. M. Ghiasi // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2012. – Vol. 21, no. 5. – P. 508–512.
72. Seif, M. Prediction of gas and refrigerant hydrate equilibrium conditions with and without thermodynamic inhibitors using simple empirical correlations / M. Seif, A. Kamran-Pirzaman // *Journal of Petroleum Science and Technology*. – 2020. – Vol. 10, no. 4. – P. 61–72.

73. Hammerschmidt, E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines / E. G. Hammerschmidt // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1934. – Vol. 26, no. 8. – P. 851–855.
74. Бурмистров, А. Г. Исследование фазовых равновесий сложных гетерогенных систем в процессах промышленной обработки природного газа, содержащего неуглеводородные компоненты : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Г. Бурмистров. – М. : ВНИИГаз, 1981. – 22 с.
75. Истомина, В. А. Уточнение термодинамического описания фазовых равновесий газовых гидратов / В. А. Истомина // *Технология эксплуатации газоконденсатных месторождений севера Тюменской области*. – М., 1987. – С. 88–95.
76. Бекиров, Т. М. Сбор и подготовка к транспорту природных газов / Т. М. Бекиров, А. Т. Шаталов. – М. : Недра, 1986. – 401 с.
77. Bahadori, A. A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases / A. Bahadori, H. Vuthaluru // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2009. – Vol. 18. – P. 453–457.
78. Макогон, Ю. Ф. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспорте газа / Ю. Ф. Макогон, Г. А. Саркисянц. - Москва : Недра, 1966. - 186 с.
79. Дегтярев, Б. В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в районах Севера (практическое руководство) / Б. В. Дегтярев, Г. С. Лутошкин, Э. Б. Бухгалтер. – М. : Недра, 1969. – 120 с.
80. Паранук, А. А. Разработка методов раннего обнаружения гидратообразования в магистральных газопроводах и технологических трубопроводах компрессорных станций : дис. ... канд. техн. наук : 05.02.13 / Паранук А. А. – Краснодар : КубГТУ, 2014. – 137 с.
81. Дегтярев, Б. В. Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных условиях / Б. В. Дегтярев, Э. Б. Бухгалтер. – М. : Недра, 1976. – 198 с.
82. Elgibaly, A. A. A new correlation for predicting hydrate formation conditions for various gas mixtures and inhibitors / A. A. Elgibaly, A. M. Elkamel // *Fluid Phase Equilibria*. – 1998. – Vol. 152, no. 1. – P. 23–42.

83. Kobayashi, R. Phase behavior of water/hydrocarbon systems / R. Kobayashi, K. Y. Song, E. D. Sloan // *Petroleum Engineering Handbook* / ed. by H. B. Bradley, F. W. Gipson. – Richardson, TX : Society of Petroleum Engineers, 1987. – P. 25–28.
84. Carroll, J. Natural gas hydrates : a guide for engineers / J. Carroll. – 3rd ed. – Waltham, MA : Gulf Professional Publishing, 2014. – 340 p.
85. Østergaard, K. K. A general correlation for predicting the hydrate-free zone of reservoir fluids / K. K. Østergaard, B. Tohidi, A. Danesh, A. C. Todd, R. W. Burgass // *SPE Production & Facilities*. – 2000. – Vol. 15, no. 4. – P. 228–233.
86. Chavoshi, S. Evaluation of empirical correlations for predicting gas hydrate formation temperature / S. Chavoshi, M. Safamirzaei, F. Pajoum Shariati // *Gas Processing Journal*. – 2018. – Vol. 6, no. 2. – P. 15–36.
87. Motiee, M. Estimate possibility of hydrates / M. Motiee // *Hydrocarbon Processing*. – 1991. – Vol. 70, no. 7. – P. 98–99.
88. Towler, B. F. Quickly estimate hydrate formation conditions in natural gases / B. F. Towler, S. Mokhatab // *Hydrocarbon Processing*. – 2005. – Vol. 84, no. 4. – P. 61–62.
89. de Forcrand, R. Sur la composition des hydrates de gaz / R. de Forcrand // *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. – 1902. – Vol. 135. – P. 959–961.
90. Saito, S. On the densities of hydrate crystals / S. Saito, K. Sadanaga // *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*. – 1964. – Vol. 18, no. 1. – P. 180–183.
91. Thermal Expansivity for sI and sII Clathrate Hydrates / K. C. Hester, Z. Huo, A. L. Ballard [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 8830–8835.
92. Tanaka, H. Large thermal expansivity of clathrate hydrates / H. Tanaka, Y. Tamai, K. Koga // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101, no. 33. – P. 6560–6565.
93. McIntyre, J. A. Thermal and composition expansion of clathrates in the ethylene oxide–water system / J. A. McIntyre, D. K. Petersen // *Journal of Chemical Physics*. – 1967. – Vol. 47, no. 10. – P. 3850–3852.
94. Takeya, S. Crystal lattice size and stability of type H clathrate hydrates with various large-molecule guest substances / S. Takeya, A. Hori, T. Uchida, R. Ohmura // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, no. 26. – P. 12943–12947.

95. Effect of nitrogen atom substitution in cyclic guests on properties of structure H clathrate hydrates / K. Imasato, K. Murayama, S. Takeya [et al.] // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 93, no. 8. – P. 906–912.
96. Ogienko, A.G. Gas hydrate of argon and methane synthesized at high pressure: composition, thermal expansion and self-preservation / A.G. Ogienko, A. V. Kurnosov, A. Y. Manakov [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 2840-2846.
97. Tse, J. S. Thermal expansion of structure I ethylene oxide hydrate / J. S. Tse, W. R. McKinnon, M. Marchi // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – Vol. 91, no. 15. – P. 4188–4193.
98. Shpakov, V. P. Elastic moduli calculation and instability in structure I methane clathrate hydrate / V. P. Shpakov, V. R. Belosludov, Y. A. Dyadin [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 282, no. 2. – P. 107–114.
99. Bourry, C. X-ray synchrotron diffraction study of natural gas hydrates from African margin / C. Bourry, J.-L. Charlou, J.-P. Donval, M. Brunelli, C. Focsa, B. Chazallon // *Geophysical Research Letters*. – 2007. – Vol. 34, no. 22. – Art. L22303.
100. Гройсман, А. Г. Методика определения теплофизических свойств газовых гидратов / А. Г. Гройсман // *Исследования и рекомендации по совершенствованию разработки полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Ч. 1. – Якутск, 1973. – С. 79–82.*
101. Гройсман, А. Г. Теплофизические характеристики гидрата пропана / А. Г. Гройсман // *Исследования и рекомендации по совершенствованию разработки полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Ч. I. – Якутск, 1973. – С. 100–102.*
102. Гройсман, А. Г. Теплофизические свойства газовых гидратов двуокиси углерода / А. Г. Гройсман // *Физика льда и ледотехника. – Якутск, 1974. – С. 158–161.*
103. Гройсман, А. Г. Теплопроводность замороженных водных растворов газов / А. Г. Гройсман, М. Г. Ноена // *Исследования по физико-техническим проблемам Севера. – Якутск, 1975. – С. 103–105.*

104. Афанасьева, Л. Д. Теплофизические характеристики гидрата метана / Л. Д. Афанасьева, А. Г. Гройсман // Исследования и рекомендации по совершенствованию разработки месторождений полезных ископаемых северных и восточных районов СССР. Ч. 1. – Якутск, 1973. – С. 103–104.
105. Билюшов, В. М. О теплоте гидратообразования / В. М. Билюшов, А. Г. Гройсман // Процессы переноса в деформируемых дисперсных средах. – Якутск, 1980. – С. 67–74.
106. Гриценко, А. И. О теплоте перехода при образовании газовых гидратов в системе газ – вода / А. И. Гриценко [и др.] // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М., 1976. – С. 25–28.
107. Гриценко, А. И. Расчет теплоты образования гидрата в многокомпонентной гидратообразующей системе / А. И. Гриценко [и др.] // Известия вузов. Нефть и газ. – 1978. – № 7. – С. 57–62.
108. Нагаев, В. Б. Определение теплоты образования гидрата CO_2 / В. Б. Нагаев, А. И. Гриценко, В. И. Мурин // 8-я Всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике. – Иваново, 1979. – С. 58.
109. Малышев, А. Г. Об определении теплоемкости газовых гидратов / А. Г. Малышев, Н. Д. Каптелинин, Г. Н. Малышева // Труды СибНИИИП. – 1976. – Вып. 6. – С. 143–149.
110. Малышев, А. Г. О вычислении теплоты включения молекул газа в гидратные полости / А. Г. Малышев, Г. П. Малышева // Геология и разработка нефтяных месторождений Западной Сибири. – Тюмень, 1977. – С. 124–129.
111. Handa, Y. P. Calorimetric determinations of the composition, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton / Y. P. Handa // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1986. – Vol. 18, no. 9. – P. 891–902.
112. Handa, Y. P. Composition dependence of thermodynamic properties of xenon hydrate / Y. P. Handa // Journal of Physical Chemistry. – 1986. – Vol. 90, no. 22. – P. 5497–5498.

113. Handa, Y. P. Composition, enthalpies of dissociation and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane and propane and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by heat-flow calorimeter / Y. P. Handa // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1986. – Vol. 18, no. 10. – P. 915–921.
114. Handa, Y. P. Thermal conductivity of xenon hydrate / Y. P. Handa, J. G. Cook // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – Vol. 91, no. 25. – P. 6327–6328.
115. Handa, Y. P. Calorimetric study of naturally occurring gas hydrates / Y. P. Handa // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1988. – Vol. 27, no. 5. – P. 872–874.
116. Handa, Y. P. Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates / Y. P. Handa // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94, no. 6. – P. 2652–2657.
117. Механика образования гидратов в газовых потоках / Э. А. Бондарев [и др.]. – Новосибирск : Наука, 1976. – 158 с.
118. Никитин, Б. А. Избранные труды / Б. А. Никитин. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1956. – 349 с.
119. Шостак, Н. А. Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.17 / Шостак Н. А. – Краснодар, 2014. – 140 с.
120. Запорожец, Е. П. Адсорбционно-энергетическая модель кинетики образования и диссоциации газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // *Теоретические основы химической технологии*. – 2015. – Т. 49, № 3. – С. 322–328.
121. 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.
122. 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.
123. Шостак, Н. А. Расчеты гидратных процессов / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2018. – 204 с.

124. 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.
125. 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.
126. Шостак, Н. А. Модель процесса образования конденсатогидратов / Н. А. Шостак, М. А. Самарин // Известия вузов. Физика. – 2025. – Т. 68, № 6(811). – С. 30–37.
127. Шостак, Н. А. О физическом смысле констант Ленгмюра в теории клатратных гидратов / Н. А. Шостак // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1, Естественные науки. – 2026. – № 1. – С. 67–74.
128. 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.
129. Брунауер, С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. Физическая адсорбция / С. Брунауер ; пер. с англ. под ред. М. М. Дубинина. – М. : Гос. изд-во иностр. лит., 1948. – 754 с.
130. Lipkowski, J. S. Structure of clathrates / J. S. Lipkowski // Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C: Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 92. – P. 307–338.
131. Шостак, Н. А. Особенности определения плотности клатратных гидратов / Н. А. Шостак // Инженерная физика. – 2025. – № 5. – С. 54–60.
132. Ikeda, T. Thermodynamic stability and formation of clathrate hydrates under high pressures / T. Ikeda, S. Mae // Journal of Chemical Physics. – 2000. – Vol. 112. – P. 7060–7067.
133. Ikeda, T. Distortion of host lattice in clathrate hydrate as a function of guest molecule and temperature / T. Ikeda, S. Mae // Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – Vol. 104, no. 46. – P. 10623–10630.

134. Gutt, C. The structure of deuterated methane hydrate / C. Gutt [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 113, no. 11. – P. 4713–4721.
135. Udachin K.A., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A. Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements // *J. Phys. Chem. B* 2001, V. 105. P. 4200-4204.
136. Huo, Z. Hydrate phase equilibria measurements by X-ray diffraction and Raman spectroscopy : Ph.D. thesis / Z. Huo. – Golden, CO : Colorado School of Mines, 2002. – 171 p.
137. Jones, C. Y. Structure and thermal expansivity of tetrahydrofuran deuterate determined by neutron powder diffraction / C. Y. Jones [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107, no. 25. – P. 6026–6031.
138. Igawa, N. CO₂ motion in carbon dioxide deuterohydrate determined by applying maximum entropy method to neutron powder diffraction data / N. Igawa [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2010. – Vol. 71, no. 6. – P. 899–905.
139. Jäger, A. Phase equilibria with hydrate formation in H₂O–CO₂ mixtures modeled with reference equations of state / A. Jäger [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – Vol. 338. – P. 100–113.
140. Takeya, S. Distribution of butane in the host water cage of structure II clathrate hydrates / S. Takeya, H. Fujihisa, A. Hachikubo, H. Sakagami, Y. Gotoh // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20, no. 51. – P. 17207–17213.
141. Takeya, S. Preservation of CO₂ hydrate under different atmospheric conditions / S. Takeya, S. Muromachi, Y. Yamamoto, H. Umeda, S. Matsuo // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 413. – P. 137–141.
142. Belosludov, R. V. Atomistic-level description of clathrate hydrates structure–property relationships toward gas storage and separation: lattice dynamics and first-principles methods / R. V. Belosludov [et al.] // *Proceedings of the 9th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2017)*. – Denver, USA, 2017. – P. 1–8.
143. Hansen, T. C. Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit / T. C. Hansen, A. Falenty, W. F. Kuhs // *Journal of Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 144, no. 5. – Art. 054301.

144. Hirai, S. NRI measurement of hydrate growth and an application to advanced CO₂ sequestration technology / S. Hirai, Y. Tabe, K. Kuwano, K. Ogawa, K. Okazaki // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 2000. – Vol. 912. – P. 246–253.

145. 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(74). – С. 104–115.

146. Шостак, Н. А. Особенности определения удельной энергии гидратообразования / Н. А. Шостак // *Журнал технической физики*. – 2025. – Т. 95, вып. 8. – С. 1516–1521.

147. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. – М. : Наука, 1972. – 720 с.

148. Алтунин, В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода / В. В. Алтунин. – М. : Издательство стандартов, 1975. – 546 с.

149. Термодинамические свойства азота : ГСССД / В. В. Сычев, А. А. Вассерман, Л. Д. Козлов, Г. А. Спиридонов, В. А. Цымарный. – М. : Издательство стандартов, 1977. – 352 с.

150. Термодинамические свойства метана : ГСССД. Серия монографий / В. В. Сычев, А. А. Вассерман, В. Л. Загорученко, Л. Д. Козлов, Г. А. Спиридонов, В. А. Цымарный. – М. : Издательство стандартов, 1979. – 348 с.

151. Термодинамические свойства этана : ГСССД. Серия монографий / В. В. Сычев, А. А. Вассерман, В. Л. Загорученко, Л. Д. Козлов, Г. А. Спиридонов, В. А. Цымарный. – М. : Издательство стандартов, 1982. – 304 с.

152. Сычев, В. В. Термодинамические свойства пропана : ГСССД. Серия монографий / В. В. Сычев, А. А. Вассерман, Л. Д. Козлов, В. А. Цымарный. – М. : Издательство стандартов, 1989. – 268 с.

153. Makogon, Y. F. Hydrates of hydrocarbons / Y. F. Makogon. – Tulsa, Okla. : PennWell Books, 1997. – 482 p.

154. Wilms, D. A. Thermodynamics and composition of chlorine hydrates / D. A. Wilms, A. A. van Haute // *Desalination*. – 1973. – Vol. 12, no. 3. – P. 379–393.

155. von Stackelberg, M. Feste Gashydrate / M. von Stackelberg // *Naturwissenschaften*. – 1949. – Bd. 36. – S. 327–333.
156. Кэрролл, Д. Гидраты природного газа / Д. Кэрролл ; пер. с англ. – М. : ЗАО «Премиум Инжиниринг», 2007. – 316 с.
157. Anderson, G. K. Enthalpy of dissociation and hydration number of methane hydrate from the Clapeyron equation / G. K. Anderson // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2004. – Vol. 36, no. 12. – P. 1119–1127.
158. Roberts, O. L. Constitution diagrams and composition of methane and ethane hydrates / O. L. Roberts, E. R. Brownscombe, L. S. Howe // *Oil and Gas Journal*. – 1940. – Vol. 39, no. 30. – P. 37–40.
159. Deaton, W. M. Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines / W. M. Deaton, E. M. Frost. – Washington, D.C. : U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1946. – 101 p.
160. Yoon, J.-H. Rigorous approach to the prediction of the heat of dissociation of gas hydrates / J.-H. Yoon, Y. Yamamoto, T. Komai, H. Haneda // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42, no. 5. – P. 1111–1114.
161. Davidson, D. W. Clathrate hydrates / D. W. Davidson // *Water. A Comprehensive Treatise*. Vol. 2, Water in Crystalline Hydrates; Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes / ed. by F. Franks. – New York : Plenum Press, 1973. – P. 115–234.
162. Макогон, Ю. Ф. Газогидраты. История изучения и перспективы освоения / Ю. Ф. Макогон // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*. – 2010. – № 2. – С. 5–21.
163. Sortland, L. D. The hydrates of methane and sulphur hexafluoride / L. D. Sortland, D. B. Robinson // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1964. – Vol. 42, no. 2. – P. 38–41.
164. Liang, H. Study on hydrate phase equilibrium diagram of methane containing system based on thermodynamic model / H. Liang, Y. Duan, J. Pei, N. Wei // *Frontiers in Energy Research*. – 2021. – Vol. 9. – Art. 743296.
165. Жданова, Н. В. Осушка углеводородных газов / Н. В. Жданова, А. Л. Халиф. – М. : Химия, 1984. – 192 с.

166. Platteeuw, J. C. Thermodynamic properties of gas hydrates / J. C. Platteeuw, J. H. van der Waals // *Molecular Physics*. – 1958. – Vol. 1, no. 1. – P. 91–96.
167. Buleiko, V. M. Calorimetric investigation of hydrates of pure isobutane and iso- and normal butane mixtures / V. M. Buleiko, B. A. Grigoriev, J. Mendoza // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – Vol. 462. – P. 14–24.
168. Robustillo, F. M. Experimental determination of dissociation temperatures and enthalpies of methane, ethane and carbon dioxide hydrates up to 90 MPa by using a multicycle calorimetric procedure / F. M. Robustillo, D. Menezes, F. P. Pessôa // *Fuel*. – 2022. – Vol. 312. – Art. 122896.
169. Dongre, H. J. A thermodynamic framework to identify apposite refrigerant former for hydrate-based applications / H. J. Dongre, A. Deshmukh, A. K. Jana // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – Art. 16688.
170. 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.
171. Nagata, J. Calculation of dissociation pressures of gas hydrates using the Kihara model / J. Nagata, R. Kobayashi // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1966. – Vol. 5, no. 3. – P. 344–348.
172. Munck, J. Computations of the formation of gas hydrates / J. Munck, S. Skjold-Jørgensen, P. Rasmussen // *Chemical Engineering Science*. – 1988. – Vol. 43, no. 10. – P. 2661–2672.
173. Haghghi, H. Hydrate dissociation conditions at high pressure: experimental equilibrium data and thermodynamic modelling / H. Haghghi, R. W. Burgess, A. Chapoy, B. Tohidi // *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)*. – Vancouver, Canada, 2008. – P. 1–8.
174. Lakhlifi, A. A simple van't Hoff law for calculating Langmuir constants in clathrate hydrates / A. Lakhlifi, P. R. Dahoo, S. Picaud, O. Mousis // *Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 448. – P. 53–60.

175. Barrer, R. M. Non-stoichiometric clathrate compounds of water. Part 2. Formation and properties of double hydrates / R. M. Barrer, D. J. Ruzicka // *Transactions of the Faraday Society*. – 1962. – Vol. 58. – P. 2239–2252.
176. Sparks, K. A. Intermolecular potential energy of water clathrates? The inadequacy of the nearest-neighbor approximation / K. A. Sparks, J. J. Tester // *Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 96. – P. 11022–11029.
177. Гмурман, В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика : учеб. пособие для вузов / В. Е. Гмурман. – 9-е изд., стер. – М. : Высшая школа, 2003. – 479 с.
178. Claussen, W. F. A second water structure for inert gas hydrates / W. F. Claussen // *The Journal of Chemical Physics*. – 1951. – Vol. 19, no. 11. – P. 1425–1426.
179. Хорошилов, В. А. Количественная оценка фазовых превращений при добыче газа / В. А. Хорошилов // *Газовая промышленность*. – 1964. – № 9. – С. 12–18.
180. Glew, D. N. Kinetics of formation of ethylene oxide hydrate. Experimental method and congruent solutions / D. N. Glew, M. L. Hagget // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1968. – Vol. 46. – P. 3857–3865.
181. Diepen, G. A. The ethane-water system / G. A. Diepen, F. E. Scheffer // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1950. – Vol. 69. – P. 593–603.
182. Ripmeester, J. A. Low-temperature cross-polarization/magic angle spinning ^{13}C NMR of solid methane hydrates: structure, cage occupancy, and hydrate number / J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe // *Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – Vol. 92. – P. 337–339.
183. Davidson, D. W. Gas hydrates as clathrates of ices / D. W. Davidson // *Natural Gas Hydrates: Properties, Occurrence and Recovery* / ed. by J. L. Cox. – Boston : Butterworths, 1983. – P. 1–16.
184. Barduhn, A. J. The properties of some new gas hydrates and their use in demineralizing sea water / A. J. Barduhn, H. E. Towilson, Y. C. Hu // *AIChE Journal*. – 1962. – Vol. 8, no. 2. – P. 176–183.

185. Cady, G. H. Composition of clathrate gas hydrates of hydrogen sulfide, xenon, sulfur dioxide, chlorine, chloromethane, bromomethane, CHClF_2 , CCl_2F_2 , and propane / G. H. Cady // *Journal of Physical Chemistry*. – 1983. – Vol. 87, no. 22. – P. 4437–4441.
186. Rouher, O. Hydrates of iso- and normal butane and their mixtures / O. Rouher, A. I. Barduhn // *Desalination*. – 1969. – Vol. 6, no. 1. – P. 57–73.
187. Villard, P. Étude expérimentale des hydrates de gaz / P. Villard // *Annales de chimie et de physique*. – 1897. – Vol. 11. – P. 353–360.
188. van Cleef, A. Gas hydrates of N_2 and O_2 / A. van Cleef, G. A. M. Diepen // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1960. – Vol. 79, no. 6. – P. 582–586.
189. Saito, S. Hydrates at high pressures. Part II. Application of statistical mechanics to the study of hydrates of methane, argon, and nitrogen / S. Saito, D. L. Marshall, R. Kobayashi // *AIChE Journal*. – 1964. – Vol. 10. – P. 734–740.
190. Hughes, T. J. Plug formation and dissociation of mixed gas hydrates and methane semi-clathrate hydrate stability : thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of doctor of philosophy in chemical and process engineering / T. J. Hughes. – Christchurch : University of Canterbury, 2008. – 236 p.
191. Babakhani, S. M. PVTx measurements of mixed clathrate hydrates in batch conditions under different crystallization rates: influence on equilibrium / S. M. Babakhani, B. Bouillot, J. Douzet, S. Ho-Van, J.-M. Herri // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2018. – Vol. 122. – P. 73–84.
192. Babakhani, S. M. A new approach of studying mixed gas hydrates involving propane at non-equilibrium conditions and final state: an experimental study and modeling / S. M. Babakhani, B. Bouillot, J. Douzet, S. Ho-Van, J.-M. Herri // *Chemical Engineering Science*. – 2018. – Vol. 179. – P. 150–160.
193. Rydzy, M. B. Dissociation enthalpies of synthesized multicomponent gas hydrates with respect to the guest composition and cage occupancy / M. B. Rydzy, J. M. Schicks, R. Naumann, J. Erzinger // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111, no. 32. – P. 9539–9545.

194. Lee, J. Thermodynamic, structural, and kinetic studies of cyclopentane + CO₂ hydrates: applications for desalination and CO₂ capture / J. Lee, K.-S. Kim, Y. Seo // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 375. – Art. 121974.
195. 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.
196. 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.
197. Shostak, N. A. Hydrates Beyond the Critical Point: Toward a Pseudo-Critical Description of Clathrate Hydrate Formation / N. A. Shostak // *Phase Transitions*. – 2026. – P. 1–12.
198. Запорожец, Е. П. Расчет равновесных термобарических параметров образования или диссоциации гидратов многокомпонентных газов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. – 2018. – № 12. – С. 14–17.
199. Zaporozhets, E. P. Calculating the parameters of formation and dissociation for hydrocarbon gas hydrates / E. P. Zaporozhets, N. A. Shostak // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 89, no. 4. – P. 624–629.
200. 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.
201. 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.
202. Roberts, O. L. Phase diagrams of methane and ethane hydrates / O. L. Roberts, E. R. Brownscombe, L. S. Howe, H. Ramster // *The Petroleum Engineer*. – 1941. – Vol. 12, no. 6. – P. 56–62.

203. Marshall, D. R. Hydrates at high pressures. Part I. Methane-water, argon-water, and nitrogen-water systems / D. R. Marshall, S. Saito, R. Kobayashi // *AIChE Journal*. – 1964. – Vol. 10. – P. 202–205.
204. Jhaveri, J. Hydrates in the methane-nitrogen system / J. Jhaveri, D. B. Robinson // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1965. – Vol. 43. – P. 75–78.
205. Rueff, R. M. Heat capacity and heat of dissociation of methane hydrates / R. M. Rueff, E. D. Sloan, V. F. Yesavage // *AIChE Journal*. – 1988. – Vol. 34, no. 9. – P. 1468–1475.
206. Seo, Y. T. Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane, and water system / Y. T. Seo, H. Lee, J. H. Yoon // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2001. – Vol. 46, no. 2. – P. 381–384.
207. McLeod, H. O. Natural gas hydrates at pressures to 10,000 psia / H. O. McLeod, J. M. Campbell // *Journal of Petroleum Technology*. – 1961. – Vol. 13, no. 6. – P. 590–594.
208. de Roo, J. L. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure / J. L. de Roo, C. J. Peters, R. N. Lichtenthaler, G. A. M. Diepen // *AIChE Journal*. – 1983. – Vol. 29, no. 4. – P. 651–657.
209. Thakore, J. L. Solid-vapor azeotropes in hydrate-forming systems / J. L. Thakore, G. D. Holder // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1987. – Vol. 26, no. 3. – P. 462–469.
210. Galloway, T. J. Experimental measurement of hydrate numbers for methane and ethane and comparison with theoretical values / T. J. Galloway, W. E. A. Ruska, P. S. Chappellear, R. Kobayashi // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1970. – Vol. 9. – P. 237–243.
211. Avlonitis, D. Multiphase equilibria in oil-water hydrate forming systems : M.Sc. thesis / D. Avlonitis. – Edinburgh : Heriot-Watt University, 1988. – 523 p.
212. Holder, G. D. Multiple-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane, and water mixtures / G. D. Holder, J. H. Hand // *AIChE Journal*. – 1982. – Vol. 28, no. 3. – P. 440–447.

213. Dyadin, Y. A. Decomposition of the methane hydrate up to 10 kbar / Y. A. Dyadin, E. Y. Aladko // *Proceedings of the 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates*. – Toulouse, France, 1996. – P. 67–70.
214. Nakano, S. High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the methane hydrate system / S. Nakano, M. Moritoki, K. Ohgaki // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1999. – Vol. 44, no. 2. – P. 254–257.
215. Nakamura, T. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane—structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis-1,2-dimethylcyclohexane / T. Nakamura, T. Makino, T. Sugahara, K. Ohgaki // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – Vol. 58. – P. 269–273.
216. Mohammadi, A. H. Ice-clathrate hydrate-gas phase equilibria for air, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, or ethane + water system / A. H. Mohammadi, D. Richon // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – Vol. 49, no. 8. – P. 3976–3979.
217. Mohammadi, A. H. Phase equilibria of methane hydrates in the presence of methanol and/or ethylene glycol aqueous solution / A. H. Mohammadi, D. Richon // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – Vol. 49, no. 2. – P. 925–928.
218. Mohammadi, A. H. Gas hydrate phase equilibrium in methane + ethylene glycol, diethylene glycol, or triethylene glycol + water system / A. H. Mohammadi, D. Richon // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2011. – Vol. 56. – P. 4544–4548.
219. Makogon, T. Y. Phase equilibrium for methane hydrate from 190 to 262 K / T. Y. Makogon, E. D. Sloan, Jr. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1994. – Vol. 39, no. 2. – P. 351–353.
220. Makogon, T. Y. Structure H and structure I hydrate equilibrium data for 2,2-dimethylbutane with methane and xenon / T. Y. Makogon, A. P. Mehta, E. D. Sloan, Jr. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1996. – Vol. 41. – P. 315–318.
221. Booker, R. D. Xenon hydrate dissociation measurements with model protein systems / R. D. Booker, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, E. Shalaev, S. K. Singh // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Vol. 115, no. 34. – P. 10270–10276.

222. Holder, G. D. Hydrate dissociation pressures of (methane + ethane + water): existence of a locus of minimum pressures / G. D. Holder, G. C. Grigoriou // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1980. – Vol. 12. – P. 1093–1104.
223. Falabella, B. J. Experimental determination of gas hydrate equilibrium below the ice point / B. J. Falabella, M. Vanpee // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1974. – Vol. 13, no. 3. – P. 228–231.
224. Falabella, B. J. A study of natural gas hydrates : Ph.D. thesis / B. J. Falabella. – Amherst, MA : University of Massachusetts, 1975. – University Microfilms, No. 76-5849.
225. Tumba, K. Phase equilibria of clathrate hydrates of ethane + ethene / K. Tumba, P. Naidoo, A. H. Mohammadi, D. Richon, D. Ramjugernath // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2013. – Vol. 58. – P. 896–901.
226. Kvamme, B. Thermodynamic stability of hydrates for ethane, ethylene, and carbon dioxide / B. Kvamme, H. Tanaka // *Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99. – P. 7114–7119.
227. Robinson, D. B. Hydrates in the propane-carbon dioxide-water system / D. B. Robinson, B. R. Mehta // *Journal of Canadian Petroleum Technology*. – 1971. – Vol. 10. – P. 33–35.
228. Holder, G. D. Measurement and prediction of dissociation pressures of isobutane and propane hydrates below the ice point / G. D. Holder, S. P. Godbole // *AIChE Journal*. – 1982. – Vol. 28, no. 6. – P. 930–934.
229. Kubota, H. Thermodynamic properties of R13 (CClF₃), R23 (CHF₃), R152a (C₂H₄F₂), and propane hydrates for desalination of sea water / H. Kubota, K. Shimizu, Y. Tanaka, T. Makita // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 1984. – Vol. 17, no. 4. – P. 423–429.
230. Patil, S. L. Measurements of multiphase gas hydrates phase equilibria: effect of inhibitors and heavier hydrocarbon components : M.S. thesis / S. L. Patil. – Anchorage, AK : University of Alaska, 1987.
231. Verma, V. K. Gas hydrates from liquid hydrocarbon–water systems : Ph.D. thesis / V. K. Verma. – Ann Arbor, MI : University of Michigan, 1974. – 144 p.

232. Tumba, K. Phase equilibria of clathrate hydrates of ethyne + propane / K. Tumba, S. Babaee, P. Naidoo, A. H. Mohammadi, D. Ramjugernath // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2014. – Vol. 59. – P. 2914–2919.
233. Mooijer-van den Heuvel, M. M. Gas hydrate phase equilibria for propane in the presence of additive components / M. M. Mooijer-van den Heuvel, C. J. Peters, J. de Swaan Arons // *Fluid Phase Equilibria*. – 2002. – Vol. 193. – P. 245–259.
234. Adeniyi, K. I. The saturated water content of liquid propane in equilibrium with the sII hydrate / K. I. Adeniyi, C. E. Deering, R. A. Marriott // *Energies*. – 2020. – Vol. 13, no. 23. – Art. 6295.
235. Maekawa, T. Phase equilibria for hydrate formation from binary mixtures of ethane, propane and noble gases / T. Maekawa // *Fluid Phase Equilibria*. – 2006. – Vol. 243, no. 1–2. – P. 115–120.
236. Wu, B.-J. Three- and four-phase hydrate forming conditions in methane + isobutane + water / B.-J. Wu, D. B. Robinson, H.-J. Ng // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1976. – Vol. 8, no. 5. – P. 461–469.
237. Hafemann, D. R. The clathrate hydrates of cyclopropane / D. R. Hafemann, S. L. Miller // *Journal of Physical Chemistry*. – 1969. – Vol. 73, no. 5. – P. 1392–1397.
238. Matsumoto, Y. Phase equilibrium relations for binary mixed hydrate systems composed of carbon dioxide and cyclopentane derivatives / Y. Matsumoto, T. Makino, T. Sugahara, K. Ohgaki // *Fluid Phase Equilibria*. – 2014. – Vol. 362. – P. 379–382.
239. Sinehbaghizadeh, S. Thermodynamic modelling phase boundary of hydrogen hydrate in the presence of cyclopentane as a promising mechanism for hydrogen storage / S. Sinehbaghizadeh // *4th International Conference on Recent Innovation*. – 2017. – P. 1–6.
240. Galfré, A. Captage du dioxyde de carbone par cristallisation de clathrate hydrate en présence de cyclopentane : étude thermodynamique et cinétique : thèse de doctorat / A. Galfré. – Saint-Étienne : École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2014. – 290 p.

241. Hu, X. Principle and feasibility study of proposed hydrate-based cyclopentane purification technology / X. Hu, L. Sun, C. Yuan, M. Li, H. Dong, L. Zhang, L. Yang, J. Zhao, Y. Song // *Energies*. – 2023. – Vol. 16, no. 12. – Art. 4681.
242. Tumba, K. Phase equilibria of clathrate hydrates of ethyne + propene / K. Tumba, H. Hashemi, P. Naidoo, A. H. Mohammadi, D. Ramjugernath // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2015. – Vol. 60, no. 2. – P. 217–221.
243. Clarke, E. C. Propylene gas hydrates stability / E. C. Clarke, R. W. Ford, D. N. Glew // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1964. – Vol. 42. – P. 2027–2029.
244. Mohammadi, A. H. Carbon monoxide clathrate hydrates: equilibrium data and thermodynamic modeling / A. H. Mohammadi, R. Anderson, B. Tohidi // *AIChE Journal*. – 2005. – Vol. 51, no. 10. – P. 2825–2833.
245. Grey, N. R. Thermodynamic properties of clathrates. IV. The heat capacity of carbon monoxide, nitrogen and oxygen in the quinol clathrates / N. R. Grey, L. A. K. Staveley // *Molecular Physics*. – 1963–1964. – Vol. 7, no. 1. – P. 83–95.
246. Herslund, P. J. Modelling and measuring hydrate promotion for CO₂ capture / P. J. Herslund, N. Daraboina, K. Thomsen, J. Abildskov, N. von Solms, A. Galfré, P. Brântuas, M. Kwaterski, J.-M. Herri // *Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates (ICGH8-2014)*. – Beijing, China, 28 July–1 August 2014. – P. 1–5.
247. Mohammadi, A. H. Ice–clathrate hydrate–gas phase equilibria for argon + water and carbon dioxide + water systems / A. H. Mohammadi, D. Richon // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, no. 19. – P. 11452–11454.
248. Larson, S. D. Phase studies of the two-component carbon dioxide–water system involving the carbon dioxide hydrate : thesis / S. D. Larson. – Urbana, IL : University of Illinois, 1955.
249. Miller, S. L. Carbon dioxide clathrate in the Martian ice cap / S. L. Miller, W. D. Smythe // *Science*. – 1970. – Vol. 170. – P. 531–533.
250. Vlahakis, J. G. The growth rate of ice crystals: the properties of carbon dioxide hydrate, a review of properties of 51 gas hydrates / J. G. Vlahakis, H.-S. Chen, M. S. Suwandi, A. J. Barduhn. – Syracuse, NY ; Washington, D.C. : Syracuse Universi-

ty ; U.S. Department of the Interior, Office of Saline Water, 1972. – (Research and Development Progress Report ; no. 830).

251. Mohammadi, A. H. Equilibrium data of nitrous oxide and carbon dioxide clathrate hydrates / A. H. Mohammadi, D. Richon // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2009. – Vol. 54, no. 2. – P. 279–281.

252. Adisasmito, S. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures / S. Adisasmito, R. J. Frank, E. D. Sloan, Jr. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1991. – Vol. 36, no. 1. – P. 68–71.

253. Ohgaki, K. Formation of CO₂ hydrate in pure and sea waters / K. Ohgaki, Y. Makihara, K. Takano // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 1993. – Vol. 26, no. 5. – P. 558–564

254. Ohgaki, K. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates—Phase equilibria for CO₂–CH₄ mixed hydrate system / K. Ohgaki, K. Takano, H. Sangawa, T. Matsubara, S. Nakano // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. – 1996. – Vol. 29, no. 3. – P. 478–483.

255. Fan, S.-S. Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions / S.-S. Fan, T.-M. Guo // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1999. – Vol. 44, no. 4. – P. 829–832.

256. Fan, S.-S. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO₂ and CO₂-rich gas mixtures / S.-S. Fan, G.-J. Chen, Q.-L. Ma, T.-M. Guo // *Chemical Engineering Journal*. – 2000. – Vol. 78, no. 2–3. – P. 173–178.

257. Dartois, E. Carbon dioxide clathrate hydrate formation at low temperature / E. Dartois, F. Langlet // *Astronomy & Astrophysics*. – 2021. – Vol. 652. – Art. A74.

258. Belandria, V. Compositional analysis and hydrate dissociation conditions measurements for carbon dioxide + methane + water system / V. Belandria, A. Eslamianesh, A. H. Mohammadi, P. Théveneau, H. Legendre, D. Richon // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, no. 9. – P. 5783–5794

259. Bozzo, A. T. The properties of hydrates of chlorine and carbon dioxide / A. T. Bozzo, H.-S. Chen, J. R. Kass, A. J. Barduhn // *Desalination*. – 1975. – Vol. 16. – P. 303–320.

260. Seo, Y.-T. Hydrate phase equilibria for gas mixtures containing carbon dioxide: a proof-of-concept to carbon dioxide recovery from multicomponent gas stream / Y.-T. Seo, S.-P. Kang, H. Lee, C.-S. Lee, W.-M. Sung // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2000. – Vol. 17. – P. 659–667.
261. Carroll, J. J. Phase equilibrium in the system water–hydrogen sulphide: hydrate-forming conditions / J. J. Carroll, A. E. Mather // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1991. – Vol. 69. – P. 1206–1212.
262. Stolpovskii, M. V. Specific Features of the Formation of Sulfur Dioxide Hydrate in a Porous Bed Containing Methane and Water in the Initial State / M. V. Stolpovskii, I. K. Gimaltdinov // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2024. – Vol. 97, No. 4. – P. 906-913.
263. Mohammadi, A. H. Equilibrium data of sulfur dioxide and methyl mercaptan clathrate hydrates / A. H. Mohammadi, D. Richon // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2011. – Vol. 56, no. 4. – P. 1666–1668.
264. Faraday, M. On fluid chlorine / M. Faraday // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1823. – Vol. 113. – P. 160–165.
265. Chinworth, H. E. Refrigerant hydrates / H. E. Chinworth, D. L. Katz // *Refrigerating Engineering*. – 1947. – Vol. 54. – P. 359–362.
266. Harris, J. W. H. Composition of chlorine hydrate / J. W. H. Harris // *Nature*. – 1943. – Vol. 151, no. 3828. – P. 309.
267. Macdonald, R. W. The interaction of chlorine and seawater, with special reference to the four liquid chlorine tank cars lost in British Columbia coastal waters / R. W. Macdonald // *Journal of Hazardous Materials*. – 1977. – Vol. 2, no. 1. – P. 51–75.
268. Kótai, L. Phase diagram of the chlorine–water–chlorine hydrate system and the thermodynamical functions of the formation of chlorine hydrate / L. Kótai, F. Bódi, A. Sebestyén, S. Harfouch // *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*. – 1991. – Vol. 19, no. 1. – P. 63–68.
269. Kótai, L. A review on the oldest known gas hydrate—the chemistry of chlorine hydrate / L. Kótai, I. Gács, S. Bálint, G. Lakatos, A. Angyal, R. N. Mehrotra // *Trends in Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 13. – P. 33–92.

270. Jovic, S. Intensification of chlorine processing : Ph.D. thesis / S. Jovic. – Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2016. – 150 p.
271. Miller, S. L. Clathrate hydrates of air in Antarctic ice / S. L. Miller // *Science*. – 1969. – Vol. 165, no. 3892. – P. 489–490.
272. Sugahara, K. Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal / K. Sugahara, Y. Tanaka, T. Sugahara, K. Ohgaki // *Journal of Supramolecular Chemistry*. – 2002. – Vol. 2, no. 4–5. – P. 365–368.
273. Mohammadi, A. H. Equilibrium data and thermodynamic modeling of nitrogen, oxygen, and air clathrate hydrates / A. H. Mohammadi, B. Tohidi, R. W. Burgass // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2003. – Vol. 48, no. 3. – P. 612–616.
274. Sugahara, K. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies of Ar hydrate system / K. Sugahara, R. Kaneko, A. Sasatani, T. Sugahara, K. Ohgaki // *The Open Thermodynamics Journal*. – 2008. – Vol. 2. – P. 95–99.
275. Sugahara, T. Phase equilibria of gas hydrates involving fluorocarbons and related guests / T. Sugahara, K. Ohgaki, R. Ohmura // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2012. – Vol. 54. – P. 12–19.
276. Nagashima, H. D. Phase equilibrium for argon clathrate hydrate at the temperatures from 197.6 K to 274.1 K / H. D. Nagashima, K. Nemoto, R. Ohmura // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2018. – Vol. 127. – P. 86–91.
277. Barrer, R. M. Gas hydrates containing argon, krypton and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria / R. M. Barrer, A. V. J. Edge // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. – 1967. – Vol. 300. – P. 1–24.
278. Babaei, S. Experimental measurement and thermodynamic modeling of hydrate phase equilibrium for krypton + tetra-n-butyl ammonium bromide aqueous solution / S. Babaei, H. Hashemi, A. H. Mohammadi, P. Naidoo, D. Ramjugernath // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 107. – P. 676–681.
279. Tse, J. S. Dynamic properties of the structure II clathrate hydrate of krypton / J. S. Tse, M. L. Klein // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – Vol. 91, no. 22. – P. 5789–5791.

280. Jin, Y. Phase equilibrium conditions for krypton clathrate hydrate below the freezing point of water / Y. Jin, S. Takeya, T. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2011. – Vol. 56, no. 1. – P. 58–61.
281. Ewing, G. J. Dissociation pressure and other thermodynamic properties of xenon–water clathrate / G. J. Ewing, L. G. Ionescu // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1974. – Vol. 19, no. 4. – P. 367–369.
282. Ohgaki, K. Phase behavior of xenon hydrate system / K. Ohgaki, T. Sugahara, M. Suzuki, H. Jindai // *Fluid Phase Equilibria*. – 2000. – Vol. 175, no. 1–2. – P. 1–6.
283. Baumert, J. Structure, lattice dynamics, and guest vibrations of methane and xenon hydrate : dissertation / J. Baumert. – Kiel : Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2003. – 167 p.
284. Lokshin, K. A. Fast synthesis method and phase diagram of hydrogen clathrate hydrate / K. A. Lokshin, Y. Zhao // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 88, no. 13. – Art. 131909.
285. Chapoy, A. Experimental clathrate dissociations for the hydrogen + water and hydrogen + tetrabutylammonium bromide + water systems / A. Chapoy, J. Gholinezhad, B. Tohidi // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2010. – Vol. 55, no. 11. – P. 5323–5327.
286. Makogon, Y. F. Liquid propane + water phase equilibria at hydrate conditions / Y. F. Makogon // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2003. – Vol. 48. – P. 347–350.
287. Добыча, подготовка и транспорт природного газа и конденсата : справочное руководство : в 2 т. Т. 1 / под ред. Ю. П. Коротаева, Р. Д. Маргулова. – М. : Недра, 1984. – 360 с.
288. Коротаев, Ю. П. Избранные труды : в 3 т. Т. 3 / Ю. П. Коротаев ; под ред. Р. И. Вяхирева. – М. : Недра, 1999. – 364 с.
289. Adeniyi, K. I. Hydrate decomposition conditions for liquid water and propane / K. I. Adeniyi, C. E. Deering, R. A. Marriott // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2017. – Vol. 62, no. 7. – P. 2222–2229.

290. Rasoolzadeh, A. Experimental investigation and thermodynamic modeling of xenon clathrate hydrate stability conditions / A. Rasoolzadeh, L. Aaldijk, S. Raeissi, A. Shariati, C. J. Peters // *Fluid Phase Equilibria*. – 2020. – Vol. 512. – Art. 112528.
291. Fu, X. Xenon hydrate as an analog of methane hydrate in geologic systems out of thermodynamic equilibrium / X. Fu, W. F. Waite, L. Cueto-Felgueroso, R. Juanes // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. – 2019. – Vol. 20, no. 5. – P. 2462–2472.
292. Herri, J.-M. Gas hydrate equilibria for CO₂–N₂ and CO₂–CH₄ gas mixtures-experimental studies and thermodynamic modelling / J.-M. Herri, A. Bouchemoua, M. Kwaterski, A. Fezoua, Y. Ouabbas, A. Cameirao // *Fluid Phase Equilibria*. – 2011. – Vol. 301. – P. 171–190.
293. Le, Q.-D. Investigation of non-equilibrium crystallization of mixed gas clathrate hydrates: an experimental study compared to thermodynamic modeling with and without flash calculations : thesis / Q.-D. Le. – Lyon : Université de Lyon, 2016. – 215 p.
294. Babakhani, S. M. A review on hydrate composition and capability of thermodynamic modeling to predict hydrate pressure and composition / S. M. Babakhani, B. Bouillot, S. Ho-Van, J. Douzet, J.-M. Herri // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – Vol. 472. – P. 22–38.
295. Kang, S.-P. Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran / S.-P. Kang, H. Lee, C.-S. Lee, W.-M. Sung // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – Vol. 185. – P. 101–109.
296. Kawasaki, T. Composition of guests in hydrates from gas mixture / T. Kawasaki, K. Kikuchi, D. Terasaki, T. Okui, K. Miyata, H. Hirayama, M. Ihara // *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*. – Yokohama, Japan, 2002. – P. 424–427.
297. Bouillot, B. Experimental procedure and results to measure the composition of gas hydrate, during crystallization and at equilibrium, from N₂–CO₂–C₂H₆–C₃H₈–C₄H₁₀ gas mixtures / B. Bouillot, Q.-D. Le, J.-M. Herri, P. Glenat, P. Duchet-Suchaux // *Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates*. – Beijing, China, 2014. – P. T1-71.

298. Хазанова, Н. Е. Системы с азеотропизмом при высоких давлениях / Н. Е. Хазанова. – М. : Химия, 1978. – 216 с.
299. Horsley, L. H. Table of azeotropes and nonazeotropes / L. H. Horsley // *Analytical Chemistry*. – 1949. – Vol. 21, no. 7. – P. 831–873.
300. Swietoslowski, W. Azeotropy and polyazeotropy / W. Swietoslowski. – New York : Macmillan, 1963. – 226 p.
301. Malesinski, W. Azeotropy and other theoretical problems of vapour-liquid equilibrium / W. Malesinski. – Warszawa : Polish Scientific Publishers, 1965. – 222 p.
302. Prausnitz, J. M. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria / J. M. Prausnitz. – Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1969. – 523 p.
303. Азеотропные смеси : справочник / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган ; под ред. В. Б. Когана. – Л. : Химия, 1971. – 848 с.
304. 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.
305. Коновалов, Д. П. Об упругости пара растворов / Д. П. Коновалов. – СПб. : б. и., 1909. – 74 с.
306. Костяновский, Р. Г. Катенаты и клатраты / Р. Г. Костяновский. – М. : Знание, 1966. – 32 с.
307. Hilmen, E.-K. Separation of azeotropic mixtures: tools for analysis and studies on batch distillation operation : Dr. Ing. thesis / E.-K. Hilmen. – Trondheim : Norwegian University of Science and Technology, 2000. – 288 p.
308. Вревский, М. С. Работы по теории растворов / М. С. Вревский ; АН СССР. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1953. – 334 с.
309. Коган, В. Б. Гетерогенные равновесия / В. Б. Коган. – Л. : Химия, 1968. – 431 с.
310. Жуховицкий, А. А. Физическая химия : учебник для вузов / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Metallurgy, 1968. – 676 с.
311. Kipling, J. J. Adsorption from solutions of non-electrolytes / J. J. Kipling. – London ; New York : Academic Press, 1965. – 328 p.

312. Дядин, Ю. А. Клатратные гидраты при высоких давлениях. Структура и стабильность / Ю. А. Дядин, Ф. В. Журко, И. В. Бондарюк. – Новосибирск : ИНХ, 1987. – 48 с.
313. Корякина, В. В. Исследование состава синтетических гидратов метана, этана, полученных в установках закрытого типа / В. В. Корякина, М. Е. Семенов, Е. Ю. Шиц, А. С. Портнягин // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 7(49). – С. 24–29.
314. Snell, L. E. Hydrates in systems containing methane, ethylene, propylene, and water / L. E. Snell, F. D. Otto, D. B. Robinson // AIChE Journal. – 1961. – Vol. 7, no. 3. – P. 482–485.
315. Kim, E. Phase equilibria and azeotropic behavior of C₂F₆ + N₂ gas hydrates / E. Kim, G. Ko, Y. Seo // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2018. – Vol. 117. – P. 43–47.
316. Lim, S. G. Azeotropic clathrate: compelling similarity of CO₂ and N₂O uptake in an organic crystalline host / S. G. Lim, J. Jang, J.-W. Lee, M. Cha, J. Park, M. Muraoka, Y. Yamamoto, D. Moon, J.-H. Yoon // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 427. – Art. 131560.
317. Шостак, Н. А. Математическое моделирование распределения компонентов при гидратообразовании / Н. А. Шостак, А. В. Бунякин // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2025. – Т. 22, № 4. – С. 56–61.
318. Шостак, Н. А. Параметр неравновесности гидратообразования и его применение для интерпретации состава гидратной фазы / Н. А. Шостак // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2026. – Т. 26, № 1. С. 38–41.
319. Le Quang, D. Experimental procedure and results to measure the composition of gas hydrate, during crystallization and at equilibrium, from N₂–CO₂–CH₄–C₂H₆–C₃H₈–C₄H₁₀ gas mixtures / D. Le Quang, Q.-D. Le, B. Bouillot, J.-M. Herri, P. Glénat, P. Duchet-Suchaux // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 413. – P. 10–21.

320. Шостак, Н. А. Факторы, влияющие на рост гидратов природных и нефтяных газов / Н. А. Шостак // Проблемы геологии и освоения недр : труды XVIII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых. Т. 2. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – С. 142–144.
321. Запорожец, Е. П. Гидраты : монография / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2014. – 460 с.
322. Запорожец, Е. П. Теоретические аспекты кинетики газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Записки Горного института. – 2014. – Т. 210. – С. 11–20.
323. 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.
324. Запорожец, Е. П. Факторы, влияющие на скорость роста газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 1. – С. 49–56.
325. 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.
326. Моделирование образования и диссоциации гидратов для условий разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений : свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2016621204 / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец, Э. А. Акопян. – Зарегистрировано в Реестре баз данных 01.09.2016.
327. 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. – 2017. – Vol. 133. – P. 798–804.
328. Shostak, N. A. Theoretical research of the processes of formation and dissociation of hydrates in relation to the conditions of their extraction, gathering and transportation / N. A. Shostak, E. P. Zaporozhets // XVIth International Seminar on Inclusion Compounds and IIIrd Youth School on Supramolecular and Coordination

Chemistry : abstracts. – Kazan : Kazan University Press, 2017. – P. 87.

329. 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.

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

331. Freer, E. M. Methane hydrate film growth kinetics / E. M. Freer, M. S. Selim, E. D. Sloan, Jr. // Fluid Phase Equilibria. – 2001. – Vol. 185, no. 1–2. – P. 65–75.

332. Ohmura, R. Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry / R. Ohmura, S. Kashiwazaki, Y. H. Mori // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 218. – P. 372–380.

333. Sugaya, M. Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state / M. Sugaya, Y. H. Mori // Chemical Engineering Science. – 1996. – Vol. 51. – P. 3505–3517.

334. Uchida, T. Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide / T. Uchida, T. Ebinuma, J. Kawabata, H. Narita // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 204. – P. 348–356.

335. Муронов, Е. А. Исследование процесса конденсации природного газа при течении через расширительные устройства с большими скоростями : дис. ... канд. техн. наук : 01.04.14 / Е. А. Муронов. – Краснодар, 1972. – 152 с.

336. Абрамович, Г. Н. Прикладная газовая динамика : в 2 ч. Ч. 1 : учеб. пособие для вузов / Г. Н. Абрамович. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Наука, 1991. – 600 с.

337. Запорожец, Е. П. Математическое моделирование некоторых особенностей диссоциации газовых гидратов / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2018. – Т. 80, № 2. – С. 313–322.

338. Трофимук, А. А. Особенности обнаружения, разведки и разработки газогидратных залежей / А. А. Трофимук, Ю. Ф. Макогон, М. В. Толкачев, Н. В. Черский // Геология и геофизика. – 1984. – № 9. – С. 3–11.
339. Войтковский, К. Ф. Механические свойства льда / К. Ф. Войтковский. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 100 с.
340. Hori, A. Theoretical study on the diffusion of gases in hexagonal ice by the molecular orbital method / A. Hori, T. Hondoh // Canadian Journal of Physics. – 2003. – Vol. 81. – P. 251–259.
341. Liu, W. Diffusion theory of formation of gas hydrate from ice powder without melting / W. Liu, Q. Li, Y. Song [et al.] // Energy Procedia. – 2014. – Vol. 61. – P. 513–522.
342. Решетников, А. М. Экспериментальное изучение метастабильных состояний при диссоциации газовых гидратов ниже температуры 273 К : дис. ... канд. техн. наук / А. М. Решетников. – Тюмень : Ин-т криосферы Земли СО РАН, 2010. – 123 с.
343. Elistratov, D. S. Experimental Study of the Process of Dissociation of Methane Hydrate Accompanied by Its Combustion / D. S. Elistratov, S. L. Elistratov, A. A. Chernov // Journal of Engineering Thermophysics. – 2024. – Vol. 33, No. 1. – P. 21–28.
344. Li, Y. Mechanical properties of the clayey-silty sediment-natural gas hydrate mixed system / Y. Li, C. Liu, H. Liao, D. Lin, Q. Bu, Z. Liu // Natural Gas Industry B. – 2021. – Vol. 8, no. 2. – P. 154–162.
345. Durham, W. B. The strength and rheology of methane clathrate hydrate / W. B. Durham, S. H. Kirby, L. A. Stern, W. Zhang // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2003. – Vol. 108, no. B4. – Art. 2182.
346. Yang, J. Gas hydrates in permafrost: distinctive effect of gas hydrates and ice on the geomechanical properties of simulated hydrate-bearing permafrost sediments / J. Yang, A. Hassanpouryouzband, B. Tohidi, E. Chuvilin, B. Bukhanov, V. Istomin, A. Cheremisin // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2019. – Vol. 124, no. 3. – P. 2551–2563.

347. Hyodo, M. Triaxial compressive strength of methane hydrate / M. Hyodo, A. F. L. Hyde, Y. Nakata, N. Yoshimoto, M. Fukunaga, K. Kubo, Y. Nanjo, T. Matsuo, K. Nakamura // *Proceedings of the Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference*. – Kitakyushu, Japan, 2002. – P. 422–428.
348. Zong, X. Structures and mechanical properties of CH₄, SO₂, and H₂S hydrates from density function theory calculations / X. Zong, G. Cheng, N. Qiu, Q. Huang, J. He, S. Du, Y. Li // *Chemistry Letters*. – 2017. – Vol. 46, no. 8. – P. 1141–1144.
349. Yang, S.-O. Temperature dependence of particle-particle adherence forces in ice and clathrate hydrates / S.-O. Yang, D. M. Kleehammer, Z. Huo, E. D. Sloan, K. T. Miller // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 277, no. 2. – P. 335–341.
350. 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.
351. Goldschleger, I. U. Polymorphism in Br₂ clathrate hydrates / I. U. Goldschleger, G. Kerenskaya, K. C. Janda, V. A. Apkarian // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112, no. 5. – P. 787–789.
352. Shi, Q. HTR+: a novel algorithm for identifying type and polycrystal of gas hydrates / Q. Shi, Z. Lin, Y. Qu, J. Wu, Z. Zhang // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2024. – Vol. 36, no. 36. – Art. 365901.
353. Tian, F. Crystallization of a polymorphic hydrate system / F. Tian, H. Qu, M. Louhi-Kultanen, J. Rantanen // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2010. – Vol. 99, no. 2. – P. 753–763.
354. Jacobson, L. C. Order parameters for the multistep crystallization of clathrate hydrates / L. C. Jacobson, M. Matsumoto, V. Molinero // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 135, no. 7. – Art. 074501.
355. Lauricella, M. Clathrate structure-type recognition: application to hydrate nucleation and crystallization / M. Lauricella, S. Meloni, S. Liang, N. J. English, P. G. Kusalik, G. Ciccotti // *The Journal of Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 142. – Art. 244503.

356. Ren, L. A novel three-dimensional failure criterion for quasi-brittle materials based on multi-scale damage approach / L. Ren, Z.-M. Lv, F.-J. Niu, Z.-P. Qin, L.-Y. Zhao // *Mechanics of Materials*. – 2024. – Vol. 198. – Art. 105142.
357. Zhang, J.-Z. Fracture process zone (FPZ) in quasi-brittle materials: review and new insights from flawed granite subjected to uniaxial stress / J.-Z. Zhang, X.-P. Zhou // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2022. – Vol. 274. – Art. 108795.
358. Caetano, G. R. Formulation based on combined loading function strategy to improve the description of the bi-modularity of quasi-brittle material degradation with multiple damage evolution laws / G. R. Caetano, S. S. Penna // *Applied Mathematical Modelling*. – 2024. – Vol. 126. – P. 713–738.
359. Занегин, В. Г. Об оценке прочности льда по удельным затратам энергии на его разрушение / В. Г. Занегин, В. Г. Цуприк // *The 3rd International Conference «Polar Mechanics»*. – Владивосток, 2016. – С. 321–330.
360. Лавров, В. В. О различии свойств льда на сжатие и на растяжение / В. В. Лавров // *Доклады Академии наук СССР*. – 1965. – Т. 162, № 1. – С. 54–56.
361. Коновалов, С. В. Обзор физико-механических свойств льда / С. В. Коновалов // *Вестник науки и образования*. – 2020. – № 11-1(89). – С. 34–39.
362. 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.
363. Способ определения термобарических параметров образования гидратов в многокомпонентной смеси : пат. 2625544 Рос. Федерация / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2016127113 ; заявл. 05.07.2016 ; опубл. 14.07.2017, Бюл. № 20.
364. Способ подготовки газа на нефтяных и газовых промыслах : пат. 2633262 Рос. Федерация / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2016150393 ; заявл. 20.12.2016 ; опубл. 11.10.2017, Бюл. № 29.
365. Способ предупреждения образования и ликвидации гидратов в углеводородах : пат. 2635308 Рос. Федерация / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2016114634 ; заявл. 14.04.2016 ; опубл. 10.11.2017, Бюл. № 31.

366. Способ предотвращения образования гидратов в газовой системе : пат. 2649162 Рос. Федерация / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2017120878 ; заявл. 14.06.2017 ; опубл. 30.03.2018, Бюл. № 10.

367. Способ определения термобарических параметров образования гидратов в многокомпонентной смеси : пат. 2667699 Рос. Федерация / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2017141884 ; заявл. 30.11.2017 ; опубл. 24.09.2018, Бюл. № 27.

368. Способ определения термобарических параметров образования гидратов в многокомпонентной смеси : пат. 2678258 Рос. Федерация / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2017141882 ; заявл. 30.11.2017 ; опубл. 24.01.2019, Бюл. № 3.

369. Способ определения равновесных термобарических условий образования и диссоциации газовых гидратов : пат. 2694272 Рос. Федерация / Е. П. Запорожец, Н. А. Шостак. – № 2018142692 ; заявл. 19.02.2018 ; опубл. 11.07.2019, Бюл. № 20.

370. Способ определения равновесных термобарических параметров образования гидратов из смеси сжиженных газов : пат. 2775996 Рос. Федерация / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец. – № 2021129021 ; заявл. 05.10.2021 ; опубл. 12.07.2022, Бюл. № 20.

371. Способ определения плотности гидратов : пат. 2787739 Рос. Федерация / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец. – № 2022114010 ; заявл. 25.05.2022 ; опубл. 12.01.2023, Бюл. № 2.

372. Способ диссоциации гидрата : пат. 2829893 Рос. Федерация / Н. А. Шостак, Е. П. Запорожец. – № 2023120907 ; заявл. 09.08.2023 ; опубл. 07.11.2024, Бюл. № 31.

373. Способ предотвращения гидратообразования : пат. 2838860 Рос. Федерация / Н. А. Шостак, Я. А. Коханчик. – № 2024127806 ; заявл. 20.09.2024 ; опубл. 22.04.2025, Бюл. № 12.

374. Способ депрессионной диссоциации гидратов : пат. 2838021 Рос. Федерация / Н. А. Шостак, Э. Ю. О. Балаев, М. А. Самарин. – № 2024425823 ; заявл. 03.09.2024 ; опубл. 08.04.2025, Бюл. № 10.

Приложения к Главе VI

УТВЕРЖДАЮ:

Начальник филиала

ООО «Газпром ПХГ»

«Ставропольское УПХГ»

Н.Г. Стаканов

« 04 » 2016 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Шостака Н.А.

Комиссия в составе:

Председатель Е.Г. Дусенко – главный инженер филиала ООО «Газпром ПХГ» «Ставропольское УПХГ»,

члены комиссии:

О.Ю. Епифанов – к.г.-м.н., заместитель начальника филиала (по геологии) – начальник геологической службы;

В.И. Беленко – к.т.н., ведущий инженер-технолог геологической службы

составлен настоящий акт о том, что научные разработки и результаты диссертационной работы Н.А. Шостака использованы при установлении термобарических условий образования (диссоциации) гидратов в безгидратных технологических режимах работы скважин и наземных систем Северо-Ставропольского ПХГ в зеленой свите, что способствовало повышению надежности выполнения плановых объемов отбора газа из хранилища.

Председатель комиссии

члены комиссии:

 Е.Г. Дусенко

 О.Ю. Епифанов

 В.И. Беленко

УТВЕРЖДАЮ:



Главный инженер
ООО «НК «Роснефть» - НТЦ»

Попов А.А.

12 / 20 19 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Шостака Н.А.

Комиссия в составе:

Председатель Шестаков Д.Ю. – заместитель главного инженера по проектированию месторождений;

член комиссии:

Игнатенко А.С. – Начальник управления технологического проектирования.

Зеленин Д.А. – Начальник управления промышленного строительства

Составили настоящий акт о том, что теоретические основы, приведенные в диссертационной работе Н.А. Шостака, учитываются специалистами проектных отделов при разработке проектно-сметной документации на обустройство месторождений Компании.

Председатель комиссии

Шестаков Д.Ю.

члены комиссии:

Игнатенко А.С.

Зеленин Д.А.

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. директора филиала
«Краснодар бурение»
ООО «Газпром бурение»
Д.А. Янголь
«11» 2019г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Шостака Н.А.

Комиссия в составе:

Председатель Д.А. Янголь – И.о. директора филиала «Краснодар бурение»
ООО «Газпром бурение»;

члены комиссии:

А.А. Жданов – начальник проектов (ЭБ, ЗБС и КРС)
А.П. Аракелян – начальник производственного отдела

Составили настоящий акт о том, что научные разработки и результаты диссертационной работы Н.А. Шостака учитываются специалистами филиала «Краснодар бурение» при составлении и исполнении планов работ по бурению и испытанию скважин.

Члены комиссии:

Начальник проектов (ЭБ, ЗБС и КРС)

А.А. Жданов

Начальник производственного отдела

А.П. Аракелян



Общество с ограниченной ответственностью «ГИДРОНЕФТЕГАЗ»

352931, Россия, Краснодарский край, г. Армавир, ул. Новороссийская, 53
ИНН 2372029691/ КПП 237201001 ОГРН 1212300065174

тел.: +7(928)2068335 WA +7(918)2314180,

сайт гн.рф

m.omel'yanjuk@mail.ru, cavijet@mail.ru

23.03.2026 г

**АКТ внедрения
результатов диссертационной работы
Шостак Никиты Андреевича**

Комиссией в составе:

председатель

директор ООО «Гидронефтегаз»

Омельянюк М.В.

члены комиссии:

главный инженер ООО «Гидронефтегаз»

Бондаренко Л.Ю.

ведущий инженер ООО «Гидронефтегаз»

Концевич О.В.

составлен акт о том, что результаты диссертационного исследования Н.А. Шостак, посвященного физико-математическому моделированию процессов образования и диссоциации гидратов, с марта 2023 г внедрены в производственную деятельность ООО «Гидронефтегаз» при очистке установок подготовки газа и теплообменного оборудования. Использование разработанных моделей позволило уточнить термобарические условия гидратообразования и, тем самым, оптимизировать режимы очистки оборудования.

Экономический эффект от внедрения, рассчитанный за счет увеличения межремонтного периода работы оборудования, снижения материальных и трудовых затрат, составил 8,12 млн.руб.

Директор ООО «Гидронефтегаз»,
к.т.н., доцент



М.В. Омельянюк

Главный инженер
ООО «Гидронефтегаз»

Бондаренко Л.Ю.

Ведущий инженер
ООО «Гидронефтегаз»

Концевич О.В.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.

Губкина»



Копелев В.Н.

18» марта 2026 г.

АКТ

о внедрении в учебный процесс результатов диссертационной работы

Н.А. Шостака

Результаты диссертационной работы к.т.н., старшего научного сотрудника ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» Шостака Никиты Андреевича используются в учебном процессе кафедры Разработки и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений при изучении дисциплин «Альтернативные источники энергии», «Фазовые превращения углеводородных систем», «Нетрадиционные источники энергии» в соответствии с учебными планами бакалавриата (направление «Нефтегазовое дело», профиль 21.03.01.03 «Эксплуатация и обслуживание объектов добычи газа, газоконденсата и подземных хранилищ») и магистратуры (направление «Нефтегазовое дело», программа 21.04.01.12 «Проектирование разработки и эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений»).

Заведующий кафедрой

Разработки и эксплуатации

газовых и газоконденсатных

месторождений, д.т.н., профессор

А.И. Ермолаев

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор ФГБОУ ВО «КубГУ»
по научной работе и инновациям,
доктор химических наук



М.В. Шарафан

2026 г.

АКТ

о внедрении в учебный процесс

Результаты диссертационной работы Н.А. Шостака используются в учебном процессе кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии при изучении дисциплины «Методы исследования неорганических и композитных материалов» направления обучения 04.03.01 Химия (бакалавриат), профиль – неорганическая химия и химия координационных соединений и дисциплины «Избранные главы химического материаловедения», направления обучения 04.04.01 Химия (магистратура), профиль – перспективные соединения и материалы на их основе.

Зав. кафедрой ОНХиИВТвХ,

к.х.н., доцент

В.А. Волынкин

Профессор кафедры ОНХиИВТвХ,

д.х.н., профессор

Н.Н. Буков

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»
(ПНИПУ)**

614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29.

Тел.: 8(342) 219-80-67. Факс: 8(342) 212-39-27

E-mail: rector@pstu.ru; <http://www.pstu.ru>

ОКПО 02069065 ОГРН 1025900513924 ИНН/КПП 5902291029/590201001

18.03.2026 № 498-211
На № _____ от _____

В диссертационный совет 24.2.208.01 на базе
ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарского
государственного университета
им. Х.М. Бербекова»

Справка

**о внедрении результатов диссертационного исследования, выполненного
Шостаком Никитой Андреевичем**

Результаты диссертационного исследования, выполненного Шостаком Никитой Андреевичем по теме «Физико-математическое моделирование процессов образования и диссоциации клатратных гидратов кубических структур» по научной специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния, используются в учебном процессе ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ) в дисциплинах «Физика пласта» и «Физика нефтяного и газового пласта» в части изучения термодинамических условий и процессов гидратообразования в природных резервуарах углеводородов.

Проректор по образовательной
деятельности ПНИПУ



И.Ю. Черникова

Хижняк Г.П.
2198250



Сертифицировано
«РУССКИМ РЕГИСТРОМ»