

ФИЗИКА

Научная статья
УДК 538.91:548.562

Параметр неравновесности гидратообразования и его применение для интерпретации состава гидратной фазы

Никита Андреевич Шостак^{1,2}

¹ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

² Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, nikeith@mail.ru

Аннотация. Рассмотрена проблема интерпретации состава клатратных гидратов, формирующихся в условиях неполного термодинамического равновесия. Показано, что в реальных системах гидратообразование часто протекает в неравновесных режимах, при которых экспериментально наблюдаемые составы гидратной фазы отличаются от предельных равновесных значений. Для учета степени завершенности фазового превращения введен безразмерный параметр неравновесности, характеризующий переход системы от исходного к равновесному состоянию гидратной фазы.

Ключевые слова: клатратные гидраты, неравновесные процессы, состав гидрата, параметр неравновесности, гидратообразование

Для цитирования: Шостак Н.А. Параметр неравновесности гидратообразования и его применение для интерпретации состава гидратной фазы // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, № 1. С. 38–41.

Original article

The parameter of nonequilibrium hydrate formation and its application to interpret the composition of the hydrate phase

Nikita A. Shostak^{1,2}

¹ Kabardino-Balkarian State University, Kabardino-Balkarian Republik, Nal'chik, Russia, nikeith@mail.ru

² Kuban State University, Krasnodar Krai, Krasnodar, Russia

Abstract. The problem of interpreting the composition of clathrate hydrates formed under conditions of incomplete thermodynamic equilibrium is considered. It is shown that in real systems, hydrate formation often occurs in nonequilibrium regimes, in which the experimentally observed compositions of the hydrate phase differ from the maximum equilibrium values. To account for the degree of completion of the phase transformation, a dimensionless disequilibrium parameter is introduced that characterizes the transition of the system from the initial to the equilibrium state of the hydrate phase.

Keywords: clathrate hydrates, nonequilibrium processes, hydrate composition, nonequilibrium parameter, hydrate formation

For citation: Shostak N.A. The Hydrate Formation Equilibrium Parameter and Its Application for Interpreting the Composition of the Hydrate Phase // Proceedings Kabardino-Balkarian State University. 2026;16(1):38–41.

Введение

Клатратные гидраты представляют собой кристаллические соединения включения, образующиеся при взаимодействии воды с газами или летучими жидкостями при низких температурах и повышенном давлении.

нии [1]. В последние десятилетия гидраты активно изучаются в связи с их ролью в природных процессах, а также с практическими задачами нефтегазовой промышленности, хранения и разделения газов [2].

Термодинамическое описание гидратообразования позволяет определить условия фазового равновесия и предельный состав гидратной фазы [3]. Однако многочисленные экспериментальные исследования показывают [4], что в реальных условиях гидратообразование часто протекает в неравновесных условиях, при которых система не достигает равновесия за характерное время технологического процесса. В таких условиях наблюдаемые составы гидратной фазы могут существенно отличаться от расчетных равновесных значений.

На практике гидратообразование часто протекает в условиях ограниченного времени контакта фаз и нестационарного тепло- и массопереноса, что приводит к формированию гидратной фазы с промежуточным составом. В таких условиях применение исключительно равновесных моделей затрудняет интерпретацию экспериментальных данных и требует введения дополнительных описательных параметров.

В связи с этим возникает задача учета степени завершенности гидратообразования при интерпретации экспериментальных данных. Целью настоящей работы является введение простого параметра, позволяющего количественно учитывать неравновесность процесса и описывать состав гидратной фазы в промежуточных состояниях между исходной газо-водной системой и предельным равновесием.

Постановка задачи

Рассмотрим систему «газ – вода – гидрат», находящуюся при заданных температуре и давлении. Для каждого компонента газовой смеси можно определить равновесный состав гидратной фазы, соответствующий предельному термодинамическому равновесию. В этом случае состав гидрата определяется исключительно термодинамическими константами включения и не зависит от истории процесса.

Ранее предпринимались попытки описания кинетики гидратообразования с использованием формальных математических моделей, учитывающих характерные времена фазового превращения. Однако подобные подходы, как правило, требуют детального задания кинетических коэффициентов и не всегда удобны для интерпретации экспериментальных данных в условиях неполного равновесия. В результате было получено уравнение с однородным дифференциальным оператором второго порядка [5], решение которого может быть найдено в виде степенного ряда по переменной, равной отношению времени, за которое происходят фазовые превращения, ко времени, необходимому для достижения равновесного состояния в системе. В целом это соответствует теории физического подобия « π – теореме», но в реальных условиях гидратообразование может быть ограничено скоростью массопереноса, теплопереноса или временем контакта фаз. В результате формирование гидратной фазы останавливается на промежуточной стадии, не достигающей равновесия. В этом случае требуется дополнительный параметр, характеризующий степень реализации фазового превращения.

Введение параметра неравновесности

Для учета степени завершенности гидратообразования введен безразмерный параметр неравновесности \dot{A} , принимающий значения в интервале $0 \leq \dot{A} \leq 1$.

Параметр \dot{A} характеризует отношение текущего состояния системы к предельному равновесному состоянию гидратной фазы. Введенный параметр \dot{A} не является скоростью или коэффициентом массопереноса. Он представляет собой интегральную характеристику степени реализованности фазового превращения, усредняющую влияние кинетических и тепловых факторов без их явного разложения.

При $\dot{A} = 0$ фазовое превращение отсутствует и система соответствует исходной газо-водной смеси.

При $\dot{A} \rightarrow 1$ система стремится к термодинамическому равновесию, и состав гидратной фазы совпадает с равновесным.

В простейшем виде параметр неравновесности может быть задан в виде релаксационной зависимости:

$$\dot{A} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_p}\right) \quad (1)$$

где t – характерное время процесса, а t_p – время релаксации системы.

Данное выражение удовлетворяет предельным условиям $\dot{A} \rightarrow 0$ при $t \ll t_p$ и $\dot{A} \rightarrow 1$ при $t \gg t_p$.

Используется простая релаксационная аппроксимация, согласованная с предельными условиями $\dot{A} \rightarrow 0$ при $t/t_p \rightarrow 0$ и $\dot{A} \rightarrow 1$ при $t/t_p \rightarrow \infty$.

Модель определения состава гидратной фазы

Предположим, что в условиях неполного гидратообразования состав гидратной фазы определяется вкладом двух предельных состояний: равновесного состава гидрата и состава внешней газовой фазы. Тогда состав i -го компонента в гидрате можно представить в виде:

$$X_i = \dot{A} X_i^{eq} + (1 - \dot{A}) Y_i, \quad (2)$$

где X_i^{eq} – равновесная доля компонента в гидрате, а Y_i – доля компонента во внешней газовой фазе.

Линейная форма выражения (2) отражает предположение о монотонном перераспределении компонентов между внешней фазой и гидратной структурой по мере роста степени завершенности фазового превращения. В рамках рассматриваемого подхода такая аппроксимация является минимально необходимой для обеспечения корректного перехода между предельными состояниями $\dot{A} = 0$ и $\dot{A} = 1$.

Данная формула отражает физический смысл параметра \dot{A} : при малых значениях \dot{A} состав гидрата близок к составу внешней фазы, тогда как при $\dot{A} \rightarrow 1$ он стремится к равновесному составу.

Обсуждение результатов

Для иллюстрации предложенного подхода рассмотрены расчеты состава гидратной фазы для типичных гидратообразователей при фиксированной температуре и нескольких значениях давления. Расчеты выполнены для различных значений параметра неравновесности \dot{A} .

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 ($\dot{A} \neq 1$), а также в предельном равновесном состоянии ($\dot{A} = 1$), соответствующем окончанию этого процесса. Параметр \dot{A} трактуется как мера кинетической реализованности фазового превращения и связанного с ним перераспределения компонентов между фазами (рисунк 1). На рисунке 2 показано, как меняется доля перешедшего в гидратную фазу вещества при изменении параметра \dot{A} , характеризующего степень фазового превращения.

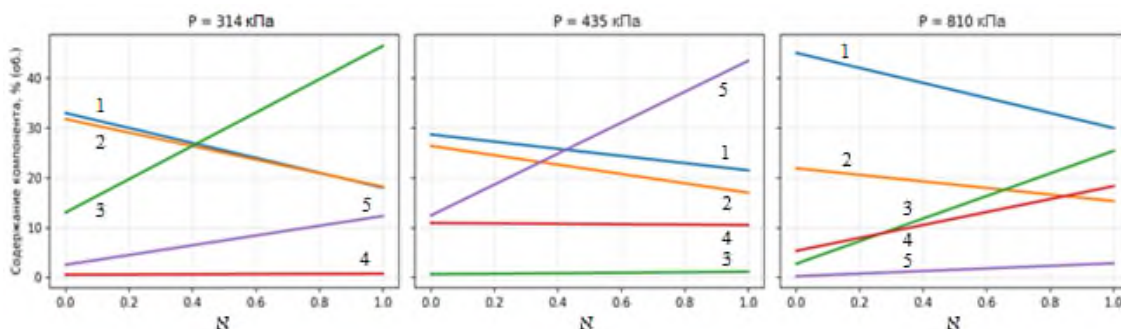


Рисунок 1 – Влияние параметра неравновесности \dot{A} на состав гидратной фазы при $T = 273.1$ К и различных давлениях, линии синяя – CH_4 , оранжевая – C_2H_6 , зеленая – C_3H_8 , красная – C_3H_6 , фиолетовая – $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$

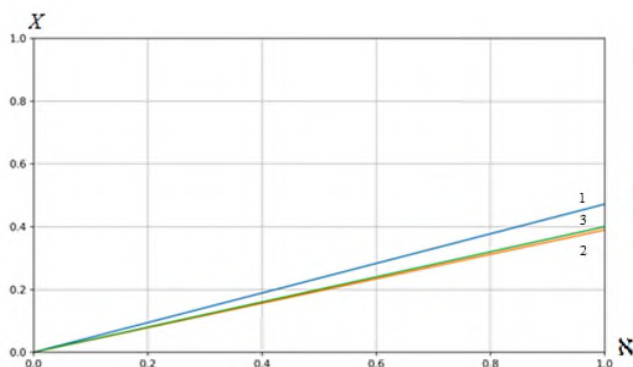


Рисунок 2 – Изменение доли метана X , перешедшего в гидратную фазу от параметра неравновесности \dot{A} , линии характеризуют давление: 1 – 0,395 МПа, 2 – 0,486 МПа, 3 – 0,810 МПа

Как видно из представленных зависимостей, изменение параметра \dot{A} приводит к различным траекториям изменения состава гидратной фазы даже при фиксированных термобарических условиях. Это подтверждает, что учет неравновесности является принципиально важным при анализе экспериментальных данных.

При $\dot{A} = 0$ состав соответствует исходной газо-водной системе, при $\dot{A} \rightarrow 1$ – предельному равновесному состоянию. Представленная зависимость носит иллюстративный характер и отражает монотонность кинетического перехода.

При $\dot{A} = 0$ фазовое превращение отсутствует ($\dot{A} = 0$), поэтому X_i не определены физически; в этом пределе показаны предельные линии, согласованные с составом внешней фазы $Y_i \rightarrow U_i$ (исходный состав газа/смеси).

Полученные результаты показывают, что при промежуточных значениях \dot{A} (0,3–0,7) состав гидратной фазы существенно отличается от равновесного, что согласуется с экспериментальными наблюдениями, описанными в литературе. Введение параметра \dot{A} позволяет интерпретировать такие отклонения без необходимости введения дополнительных эмпирических коэффициентов.

По существу, соотношение времен является параметром Дамкёлера:

$$Da_H = \frac{\tau}{\tau_p}, \quad (3)$$

служащее критерием степени завершенности фазового превращения.

Тогда параметр неравновесности можно записать в виде

$$\dot{A} = F(Da_H). \quad (4)$$

Величина Da_H определяет режим процесса:

- $Da_H < 1$ – перенос доминирует над фазовым превращением, рост гидрата подавлен;
- $Da_H > 1$ – скорость образования гидрата определяется его внутренней кинетикой;
- $Da_H \approx 1$ – переходная область, где проявляются метастабильные состояния.

Таким образом, параметр \dot{A} фактически является функцией, аналогичной числу Дамкёлера, что обеспечивает связь кинетического описания с термодинамическими характеристиками системы. Кроме того, \dot{A} отражает меру «завершенности» гидратообразования, тесно связанную с диффузией и теплопереносом: $\dot{A} \rightarrow 1$ соответствует режиму, где равновесие определяется термодинамикой; $\dot{A} \rightarrow 0$ – когда кинетика полностью подавляет фазовый переход.

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 ($\dot{A} \neq 1$), а также в предельном равновесном состоянии ($\dot{A} = 1$), соответствующем окончанию этого процесса.

Следует отметить, что предложенная модель предназначена, прежде всего, для качественной и полуколичественной интерпретации данных. Тем не менее она обеспечивает корректный переход между исходным и равновесным состояниями системы.

Выводы

В работе предложен простой подход к учету неравновесности процессов гидратообразования на основе введения безразмерного параметра \dot{A} . Показано, что использование данного параметра позволяет описывать состав гидратной фазы в промежуточных состояниях между исходной газо-водной системой и термодинамическим равновесием. Предложенная модель может быть использована при интерпретации экспериментальных данных и при инженерных оценках процессов гидратообразования.

Преимуществом предложенного подхода является его простота и возможность использования без детального задания кинетических коэффициентов, что делает его удобным для практического анализа и предварительных инженерных оценок.

Библиография

1. Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases. Boca Raton: Taylor & Francis / CRC Press, 2008. 720 p.
2. Carroll J. Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers. Oxford: Gulf Professional, 2014. 340 p.
3. Schicks J.M. Gas hydrates in nature and in the laboratory: necessary requirements for formation and properties of the resulting hydrate phase // ChemTexts. 2022. V. 8, N 13. P. 1–10.
4. Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Farahani M.V., et al. Gas hydrates in sustainable chemistry // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 5225–5309.
5. Шостак Н.А., Бунякин А.В. Математическое моделирование распределения компонентов при гидратообразовании // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2025. Т. 22, № 4. С. 56–61.