

УДК 538.91:548.562

EDN: UVJOBW DOI: 10.31429/vestnik-22-4-56-61

Математическое моделирование распределения компонентов при гидратообразовании

Н. А. Шостак   , **А. В. Бунякин**   ¹ Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040, Россия² Кубанский государственный медицинский университет, ул. Митрофана Седина, 4, 350063, Краснодар, Россия³ Майкопский государственный технологический университет, ул. Связи, 11, пос. Яблоновский, 385000, Россия✉ Шостак Никита Андреевич; ORCID 0000-0001-6220-9633; SPIN 2826-8567; e-mail: nikeith@mail.ru

Аннотация. Представлено математическое описание процесса распределения компонентов при гидратообразовании, согласно которому многокомпонентная среда находится в двухфазном состоянии — жидким в гидрате и газообразном в исходной системе. Учитывается кинетика фазовых превращений при образовании гидратов, когда гидрат полностью сформирован (система находится в предельном равновесном состоянии), гидрат растет (система в неравновесном состоянии) и когда гидрат образуется с ничтожными скоростями. Представленное математическое описание позволяет определить количество поглощаемого гидратом вещества и его компонентный состав из исходной многокомпонентной смеси в процессе гидратообразования, когда система находится в неравновесном состоянии ($N \neq 1$), а также в предельном равновесном состоянии ($N = 1$), соответствующем окончанию этого процесса.

Ключевые слова: гидрат, гидратообразование, компонент, равновесие, фазовые превращения.**Финансирование.** Исследование не имело спонсорской поддержки.

Цитирование: 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. EDN: UVJOBW. DOI: 10.31429/vestnik-22-4-56-61
Поступила 7 октября 2025 г. После доработки 15 ноября 2025 г. Принято 27 ноября 2025 г. Публикация 2 декабря 2025 г.

Шостак Н.А. – концепция работы, анализ данных, написание статьи, построение математической модели, утверждение окончательного варианта; Бунякин А.В. – математическое моделирование, внесение правок. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© Автор(ы), 2025. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY).

Mathematical Modeling of Component Distribution During Hydration

N. A. Shostak   , **A. V. Bunyakin**   ¹ Kuban State University, 149 Stavropolskaya Str., Krasnodar, 350040, Russia² Kuban State Medical University, 4 Mitrofana Sedina Str., Krasnodar, 350063, Russia³ Maikop State Technological University, 11 Svyazi Str., Yablonovsky Village, 385000, Russia✉ Nikita A. Shostak; ORCID 0000-0001-6220-9633; e-mail: nikeith@mail.ru

Abstract. A mathematical description of the process of component distribution during hydrate formation is presented, according to which a multicomponent medium is in a two-phase state – liquid in the hydrate and gaseous in the initial system. The kinetics of phase transformations during the formation of hydrates is taken into account, when the hydrate is fully formed (the system is in the limiting equilibrium state), the hydrate grows (the system is in an unbalanced state), and when the hydrate is formed with negligible rates. The presented mathematical description allows us to determine the amount of substance absorbed by the hydrate and its component composition from the initial multicomponent mixture during the hydrate formation process, when the system is in an unbalanced state ($N \neq 1$), as well as in the final balanced state ($N = 1$), which corresponds to the end of this process.

Keywords: hydrate, hydration, component, equilibrium, phase transformations.**Funding.** The study did not have sponsorship.

Cite as: Shostak, N. A., Bunyakin, A. V., Mathematical modeling of component distribution during hydration. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2025, vol. 22, no. 4, pp. 56–61. DOI: 10.31429/vestnik-22-4-56-61

Received 7 October 2025. Revised 15 November 2025. Accepted 27 November 2025. Published 2 December 2025.

Shostak N.A. – work concept, data analysis, article writing, mathematical model construction, final version approval; Bunyakin A.V. – mathematical modeling, editing. The authors declare no competing interests.
© The Author(s), 2025. The article is open access, distributed under Creative Commons Attribution 4.0 (CC BY) license.

Введение

Решение задач, связанных с процессами образования клатратных гидратов (далее — просто гидратов) из многокомпонентных систем гидратообразователей, требует умения определять соотношение компонентов, поглощенных гидратами, в зависимости от равновесных термобарических и стехиометрических условий образования последних. Современные способы определения компонентного состава гидратообразователей (преимущественно, газов), поглощенных образующимся гидратом из многокомпонентной смеси, в основном, используют метод [1], основанный на экспериментально определенных покомпонентных константах фазового равновесия газ — твердое тело (гидрат), зависящих от температуры и давления. Константы равновесия были впервые получены экспериментально Д. Катцем в области положительных температур (до 30 °C) и давлений до (5 МПа). В областях более высоких значений они экстраполированы различными авторами. Однако эти методики дают расхождения до 20–30 %, а в области отрицательных по шкале Цельсия температур ошибки доходят до 40 % [2].

С целью повышения точности определения концентраций компонентов, поглощенных гидратом, в зависимости от их исходного количественного состава и термобарических условий, предлагается следующее математическое описание. Оно основано на адсорбционно подобном представлении процесса гидратообразования [3, 4], при котором образующиеся полости кристаллической решетки поглощают гидратообразователь, который внутри полостей переходит в сжиженное состояние.

Согласно модели образования гидратов [4], многокомпонентная среда находится в двухфазном состоянии — жидким в гидрате и газообразном в исходной системе, в предлагаемом методе используются константы фазового равновесия, определение которых не вызывает затруднений, например, по [5]. Кроме того, в предлагаемом методе учитывается кинетика фазовых превращений при образовании гидратов, когда гидрат полностью сформирован (система находится в предельном равновесном состоянии), гидрат растет (система в неравновесном состоянии) и когда гидрат образуется с ничтожными скоростями.

Математическая модель процесса распределения компонентов строится на основе трех отправных пунктов 1–3.

1. Связь количества взаимодействующих компонентов

Связь количества компонентов, поглощенных гидратами в процессе их образования и оставшихся в окружающей среде, при определенных давлениях и температуре выражается уравнениями:

— материального баланса

$$F = H + G, \quad (1.1)$$

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

$$U_i = X_i \frac{H}{F} + Y_i \left(1 - \frac{H}{F}\right) \aleph + U_i \left(1 - \frac{H}{F}\right) (1 - \aleph), \quad (1.2)$$

где U_i , X_i и Y_i — мольная доля i -го компонента, соответственно, в исходной смеси, гидрате и оставшейся газовой фазе;

— кинетики фазовых превращений

$$\aleph = f(\tau, \tau_p), \quad (1.3)$$

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). Например, некоторые данные о скорости «быстрой» и «медленной» кристаллизации содержатся в работах [6, 7].

Компонентные составы поглощенной гидратом и оставшейся газовой фаз связаны между собой посредством констант K_i фазового равновесия:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i}. \quad (1.4)$$

Уравнение фазовых превращений с учетом неравновесности процесса имеет вид

$$X_i = \frac{U_i \left[1 - \left(1 - \frac{H}{F} \right) (1 - \aleph) \right]}{\frac{H}{F} + K_i \left(1 - \frac{H}{F} \right) \aleph}. \quad (1.5)$$

Система уравнений (1.4)–(1.5) решается итерационным путем, пока не будут выполнены условия

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1, \quad (1.6)$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i = 1, \quad (1.7)$$

с учетом того, что соотношение (1.4) можно записать как

$$Y_i = K_i X_i. \quad (1.8)$$

Суммирование уравнения покомпонентного материального баланса дает согласование условий (1.6) и (1.7) со следующим условием:

$$1 = \sum_{i=1}^n U_i = \frac{H}{F} \sum_{i=1}^n X_i + \left(1 - \frac{H}{F} \right) \aleph \sum_{i=1}^n Y_i + \left(1 - \frac{H}{F} \right) (1 - \aleph) \sum_{i=1}^n U_i, \quad (1.9)$$

После тождественных преобразований (1.9) с использованием (1.6) получается (1.7), действительно:

$$\left(1 - \frac{H}{F} \right) \aleph \sum_{i=1}^n Y_i = \left(1 - \frac{H}{F} \right) - \left(1 - \frac{H}{F} \right) (1 - \aleph) = \left(1 - \frac{H}{F} \right) \aleph. \quad (1.10)$$

Рассмотрим следующее, с учетом выражения (1.8):

$$Y_i = K_i \frac{\left[1 - \left(1 - \frac{H}{F} \right) (1 - \aleph) \right] U_i}{\frac{H}{F} + K_i \left(1 - \frac{H}{F} \right) \aleph}. \quad (1.11)$$

Отсюда

$$K_i U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right) = Y_i \left(\frac{H}{F} + K_i \left(1 - \frac{H}{F} \right) \aleph \right). \quad (1.12)$$

В этом случае i -ю константу фазового равновесия можно представить в виде

$$K_i = \frac{\frac{H}{F} Y_i}{\left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right) U_i + \aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right) Y_i}. \quad (1.13)$$

2. Поиск экстремума определяющей функции

Второй отправной пункт — поиск экстремума следующей функции G при условии (1.7):

$$G\left(Y_i, \frac{H}{F}, \aleph\right) = \sum_{i=1}^n K_i - \lambda \left(\sum_{i=1}^n Y_i - 1 \right) \rightarrow \text{extr}, \quad (2.1)$$

здесь λ — множитель Лагранжа.

Условия экстремума

$$\frac{\partial G}{\partial Y_i} = 0, \quad (2.2)$$

приводят к следующему соотношению:

$$\frac{\frac{H}{F} \left(U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right) + Y_i \aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right) \right) - \aleph Y_i \frac{H}{F} \left(\frac{H}{F} - 1 \right)}{\left(U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right) + Y_i \aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right) \right)^2} = \lambda. \quad (2.3)$$

Это выражение тождественно преобразуется к виду

$$U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right) + Y_i \aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right) = \sqrt{\frac{H}{F \lambda} U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right)}. \quad (2.4)$$

Отсюда выражается мольная доля i -го гидратообразующего компонента в оставшейся системе

$$Y_i = \frac{\left(\sqrt{\frac{H}{F \lambda}} U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right) - U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right) \right)}{\aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right)}. \quad (2.5)$$

Учитывая (1.6), (1.7) и (1.9), то есть

$$\sum_{i=1}^n Y_i = \sum_{i=1}^n U_i = 1, \quad (2.6)$$

можно определить множитель Лагранжа

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right) \frac{H}{F}}}{\aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right)} = 1 - \frac{\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph)}{\aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right)} = 2 - \frac{H}{F \aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right)} = 2 - \frac{H}{\aleph (H - F)}. \quad (2.7)$$

Отсюда

$$\sqrt{\frac{H}{F \lambda}} = \frac{\left(2 - \frac{H}{\aleph (H - F)} \right) \aleph \left(\frac{H}{F} - 1 \right)}{\sum_{i=1}^n \sqrt{U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right)}}. \quad (2.8)$$

Подставляя полученное выражение (2.8) в (2.5), имеем

$$Y_i = \frac{\sqrt{U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right)}}{\sum_{i=1}^n \sqrt{U_i \left(\aleph + \frac{H}{F} (1 - \aleph) \right)}} \left(2 - \frac{H}{\aleph (H - F)} \right) - U_i \left(\frac{H}{\aleph (H - F)} - 1 \right). \quad (2.9)$$

Подстановка полученного соотношения (2.9) «доли i -го гидратообразующего компонента в окружающей гидрат среде» сначала в (1.13), а затем — в (1.5) и (1.6), приводит к уравнению для параметра H/F «отношение количество вещества, перешедшего в гидрат, к исходному количеству гидратообразующего вещества в смеси».

3. Рассмотрение определяющей функции

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 (1.3) от τ и τ_p . Таким образом, возникает функционал

$$G(\aleph) = \int g(\aleph(\tau, \tau_p)) d\tau d\tau_p.$$

Далее, полагая, что функция \aleph имеет линейное разложение

$$\aleph = \aleph_0 + \frac{\partial \aleph}{\partial \tau} \tau + \frac{\partial \aleph}{\partial \tau_p} \tau_p \quad (3.1)$$

из экстремального принципа Эйлерса–Лагранжа имеем

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial g}{\partial \aleph_\tau} + \frac{\partial}{\partial \tau_p} \frac{\partial g}{\partial \aleph_{\tau_p}} = 0. \quad (3.2)$$

Штрихом обозначены производные

$$\aleph'_\tau = \frac{\partial \aleph}{\partial \tau}; \quad \aleph'_{\tau_p} = \frac{\partial \aleph}{\partial \tau_p}.$$

Тогда экстремаль (3.2) выступает в следующем виде:

$$2g' + \left(\frac{\partial^2 \aleph}{\partial \tau^2} \tau^2 + \frac{\partial \aleph}{\partial \tau} \tau + \frac{\partial^2 \aleph}{\partial \tau_p^2} \tau_p^2 + \frac{\partial \aleph}{\partial \tau_p} \tau_p \right) g'' = 0 \quad (3.3)$$

Это уравнение с однородным дифференциальным оператором второго порядка

$$D_{\tau, \tau_p} \aleph = - \frac{2g'(\aleph(\tau, \tau_p))}{g''(\aleph(\tau, \tau_p))}. \quad (3.4)$$

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).

Заключение

Представленное математическое описание позволяет определить количество поглощаемого гидратом вещества и его компонентный состав из исходной многокомпонентной смеси в процессе гидрообразования, когда система находится в неравновесном состоянии ($\aleph \neq 1$), а также в предельном равновесном состоянии ($\aleph = 1$), соответствующем окончанию этого процесса. Решение уравнения с однородным дифференциальным оператором второго порядка может быть найдено в виде степенного ряда по переменной, равной отношению времен (τ/τ_p), что соответствует теории физического подобия « π -теореме» (поскольку функция \aleph безразмерна).

Литература [References]

1. Katz, D.L., Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases. *Transactions of the AIME*, 1945. vol. 160, no. 01, pp. 140–149.
2. Дегтярев, Б.В., Бухгалтер, Э.Б., *Борьба с гидратами при эксплуатации газовых скважин в северных условиях*. Москва, Недра, 1976. [Degtyarev, B.V., Bukhgalter, E.B., *Bor'ba s gidratami pri ekspluatatsii gazovykh skvazhin v severnykh usloviyakh* = Hydrate Control During Gas Well Operation in Northern Conditions. Moscow, Nedra, 1976. (in Russian)]
3. Шостак, Н.А., *Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений*. Дисс. канд. техн. наук. Краснодар, 2015. [Shostak, N.A., *Modelirovanie obrazovaniya i dissotsiatsii hidratov pri razrabotke i ekspluatatsii neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy* = Modeling of Hydrate Formation and Dissociation during Oil and Gas Field Development and Operation. Diss. Cand. of Technical Sciences. Krasnodar, 2015. (in Russian)]

4. Zaporozhets, E.P., Shostak, N.A., Adsorption-energy model of the kinetics of the formation and dissociation of gas hydrates. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2015, vol. 49, iss. 3, pp. 306–312. DOI: [10.1134/S0040579515030173](https://doi.org/10.1134/S0040579515030173)
5. Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 2001.
6. Le, Q.-D., Le, Q.-D., Bouillot, B., Herri, J.-M., Glenat, P., Duchet-Suchaux, P., Experimental procedure and results to measure the composition of gas hydrate, during crystallization and at equilibrium, from $N_2-CO_2-CH_4-C_2H_6-C_3H_8-C_4H_{10}$ gas mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, vol. 413, p. 10–21. DOI: [10.1016/j.fluid.2015.10.022](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.022)
7. Babakhani, S.M., Bouillot, B., Ho-Van, S., Douzet, J., Herri, J.-M., A review on hydrate composition and capability of thermodynamic modeling to predict hydrate pressure and composition. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, vol. 472, p. 22–38. DOI: [10.1016/j.fluid.2018.05.007](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.007)