

DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/25_2017

УДК 556.314:553.981

Калачева Л.П., Рожин И.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИПНГ СО РАН), Якутск, Россия, lpko@mail.ru, i_rozhin@mail.ru

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОД ХЛОРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО ТИПА НА СВОЙСТВА ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Исследованы свойства гидратов природного газа, полученных из минерализованных растворов хлоридно-кальциевого типа разного состава. Установлено, что в зависимости от вида преобладающего катиона в растворе изменяются термодинамические условия гидратообразования, газосодержание гидратов, их текстура, компонентный состав газа в твердой фазе. При гидратообразовании сухой природный газ превращается в жирный с более высокой теплотой сгорания. Исследование процессов диссоциации гидратов показало увеличение скорости разложения гидратов, полученных в растворах электролитов.

Ключевые слова: гидраты природного газа, минерализация пластовых вод, гидратообразование, газосодержание гидратов, компонентный состав газа-гидратообразователя, текстура гидратов, кинетика разложения гидратов.

Введение

Структура, свойства и морфология гидратов природного газа зависят от состава и свойств газа и воды, из которых они образуются [Макогон, 1974; Якушев, 2009; Якуцени, 2013; Булейко и др., 2014]. В природных условиях жидкой фазой для формирования газовых гидратов служат подземные воды, которые в той или иной степени содержат растворенные вещества. В условиях залегания нефтяных и газовых месторождений, которые приурочены к территории распространения многолетнемерзлых пород, низкая температура пласта способствует переходу углеводородных газов в газогидратное состояние. Для месторождений Восточной Сибири характерна высокая минерализация пластовых вод, что затрудняет процессы гидратообразования как в свободном объеме, так и в пористой среде. Но несмотря на высокую антигидратную активность пластовых вод на этих месторождениях не исключается возможность гидратообразования в призабойной зоне пласта из-за аномально низких пластовых температур [Истомин, Федулов, 2014] и в стволе скважины в результате теплового взаимодействия с окружающими мерзлыми горными породами.

Исследование кинетики образования и разложения гидратов в растворах электролитов вызывает интерес еще в области хранения и транспортировки природного газа, так как наличие примесей в воде неизбежно при промышленных процессах. Н. Mimachi с соавторами [Mimachi et al., 2015] показали, что стабильность гидратов, полученных в разбавленных растворах электролитов, при атмосферном давлении и отрицательных

температурах зависит от концентрации растворов и размера частиц твердого хлорида натрия, включенного в микроструктуру гидрата. А диссоциация таких образцов происходит не только на поверхности, но и внутри гранул гидратов. В работе Н. Sato с соавторами [Sato et al., 2009] объясняют зависимость этого процесса от состава растворов электролитов, в частности на кинетику разложения оказывают большее влияние хлорид и сульфат анионы, чем катионы натрия и магния.

Среднеботуобинское нефтегазоконденсатное месторождение относится к одноименной брахиантиклинали в центральной части Мирнинского выступа. Промышленная нефтегазоносность месторождения связана с карбонатными отложениями осинского и терригенными коллекторами ботуобинского и улаханского горизонтов. Газонефтяная залежь осинского горизонта приурочена к кавернозно-пористым доломитам и известнякам, залегающим в кровле подсолевого комплекса под мощной толщей каменных солей юрегинской свиты нижнего кембрия. Глубина залегания залежи варьирует в пределах 1450-1550 м. Пластовое давление в залежи ниже гидростатического и составляет 13,9-15,8 МПа, пластовая температура равна 8 °С. Основная нефтегазовая залежь - в преимущественно кварцевых песчаниках ботуобинского горизонта. Глубина залегания этой залежи - 1875-1925 м. Пластовое давление в залежи составляет 14-14,4 МПа, что ниже условного гидростатического, пластовая температура - 12-14°С [Геолого-экономические аспекты..., 2008]. Пластовые воды имеют минерализацию 360-390 г/л. Генетический тип вод (по классификации В.А. Сулина) – хлоридно-кальциевый, группа вод – хлоридная; подгруппа вод – кальциевая, ближе к дневной поверхности происходит смена на натриевую (табл. 1). Такой генетический тип вод при их высокой минерализации характерен для зон отсутствия или затрудненного водообмена [Воды нефтяных..., 1989].

Таким образом, целью работы состоит в изучении свойств гидратов, полученных в модельных пластовых водах хлоридно-кальциевого типа в зависимости от их химического состава.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования - гидраты природного газа, полученные в растворах солей, имитирующих пластовые воды месторождений Восточной Сибири.

Поскольку подземные воды являются многокомпонентными системами, в гидратообразовании участвуют растворы хлоридов натрия и кальция, так как эти соли являются основными компонентами пластовых вод. По классификации В.А. Сулина оба раствора хлоридно-кальциевого типа, хлоридной группы вод. По виду преобладающего катиона раствор хлорида натрия относится к натриевой, а раствор хлорида кальция – к кальциевой подгруппе вод.

Таблица 1

Химический состав подземных вод Среднеботуобинского месторождения [Воды нефтяных..., 1989]

Возраст пород	Интервал перфорации, м	Ионный состав, мг/л							Общая минерализация М, г/л	Генетический тип вод, группа, подгруппа
		Cl	SO_4^{2-}	$HCO_3^- + CO_3^{2-}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+		
ϵ_{1mot}	1945-1952	251000	258	12	102000	12160	23128		394,6	хлоридно-кальциевая, хлоридная, кальциевая
ϵ_{1mot}	1894-1916	249406	122	201	102820	19668	6360	3571	399,1	«
ϵ_{1us}	1505-1490	305860	70	110	105710	13380	53540		481,36	«
ϵ_{1bul}	792-790	247489	Не обн.	37	97590	16720	16804	2987	378,53	«
ϵ_2	141-330	46791	2548	1137	1,8	972,8	27752		79,97	хлоридно-кальциевая, хлоридная, натриевая

Для получения гидратов в минерализованных растворах необходимо изучить зависимость P-T условий от концентрации растворов. Условия гидратообразования в дистиллированной воде были рассчитаны по методике, где используется уравнение состояния газа Редлиха-Квонга [Sloan, Koh, 2008]. Далее для учета минерализации пластовой воды вычисленные равновесные условия пересчитаны по ранее предложенной методике [Предупреждение и ликвидация..., 2004]. В качестве аналитической зависимости для расчета снижения (сдвига) температуры начала гидратообразования при фиксированных давлениях природного газа для растворов хлорида кальция использована термодинамически обоснованная зависимость вида (при процентной концентрации растворов солей до 20%):

$$\Delta T = \frac{55M}{\rho},$$

где M – минерализация (в кг/м³) и ρ – плотность (в кг/м³), зависящие от процентной концентрации пластовой воды.

Для растворов хлорида натрия равновесное давление гидратообразования определяется по уравнению, представленному в работе [Предупреждение и ликвидация..., 2004] и аппроксимирующему данные Дюпена [de Roo et al., 1983]:

$$P = P_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-128.65x + 40.28x^2 - 138.49 \ln(1-x)),$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – равновесное давление в дистиллированной воде; x – молярная доля NaCl в водном растворе, которая связана с процентной концентрацией зависимостью

$$\omega = \frac{x \mu_{\text{NaCl}} 100\%}{x \mu_{\text{NaCl}} + (1-x) \mu_{\text{H}_2\text{O}}}; \mu_{\text{NaCl}}, \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \text{молярные массы компонентов раствора.}$$

Результаты расчетов равновесных условий образования гидратов природного газа представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что для растворов хлорида натрия в отличие от растворов хлорида кальция при заданной температуре гидраты природного газа образуются при более высоком давлении, а при заданном давлении – при более низкой температуре. В области низких давлений (до 5 МПа) и температур (до 285,15 К) кривые фазового равновесия практически совпадают, а в области высоких давлений и температур наблюдаются расхождения между кривыми, полученными по двум использованным методикам [Предупреждение и ликвидация..., 2004; Sloan, Koh, 2008], поэтому гидраты природного газа синтезировали в 5% растворах хлоридов натрия и кальция при температуре 278,15 К и избыточном давлении 19,5 МПа.

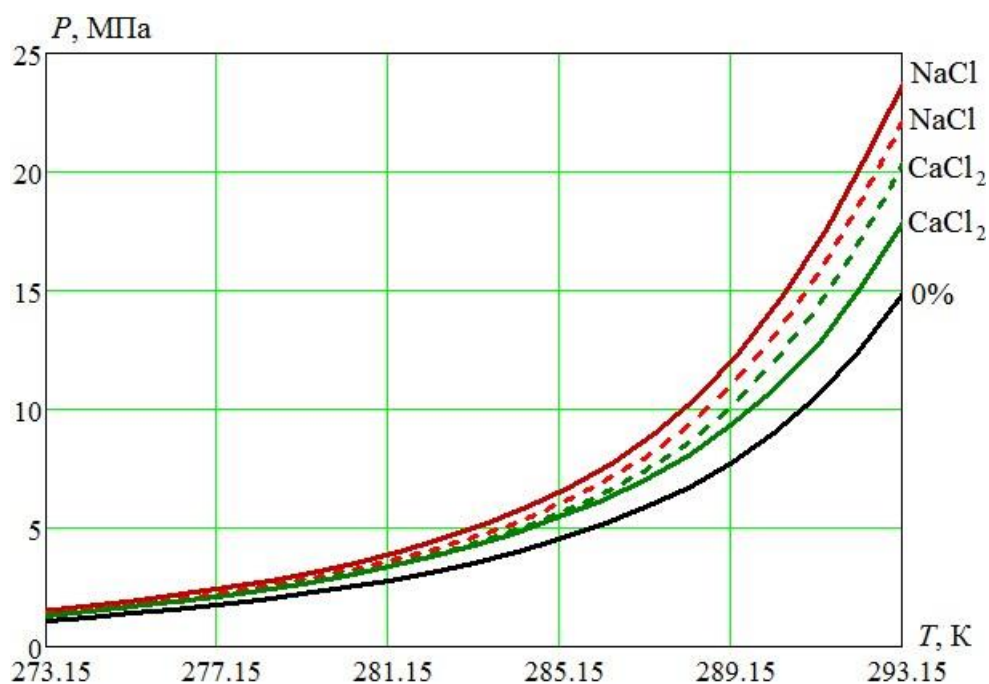


Рис. 1. Равновесные условия гидратообразования в 5%-ных растворах солей

Сплошные кривые – по методике В.А. Истомина, штриховые – по методике E.D. Sloan [Предупреждение и ликвидация..., 2004; Sloan, Koh, 2008].

Так как высокая минерализация подземных вод характерна для зон с отсутствием или затрудненным водообменом [Воды нефтяных..., 1989], газовые гидраты в лабораторных условиях получены в установке закрытого типа в статических условиях. Исследуемые образцы гидратов природного газа синтезированы из воды и водных растворов солей непосредственно в ячейках. Состав газа (в % мол.), определенный по методу газоадсорбционной хроматографии [Калачева, Федорова, 2016], следующий: CH₄ - 92,7; C₂H₆ - 5,24; C₃H₈ - 1,21; *i*-C₄H₁₀ - 0,10; *n*-C₄H₁₀ - 0,12; CO₂ - 0,05; N₂ - 0,58. Средняя молярная масса газа – 17,29 г/моль, относительная плотность по воздуху – 0,596. Высшая теплота сгорания – 39,23 МДж/м³, низшая теплота сгорания – 35,41 МДж/м³ [ГОСТ 22667-82, 1982].

Исследуемые образцы гидратов природного газа получены следующим образом. В камеру высокого давления загружалось 100 мл жидкой фазы. Камера представляла собой стальной стакан объемом 1000 см³, закрывающийся сверху стальной крышкой с вентилями для ввода газа и образцовым манометром типа МО-160, класс точности 0,4. Затем подавался природный газ до давления выше равновесного значения 19,5 МПа при задаваемой температуре эксперимента. Для обеспечения изотермических условий гидратообразования реактор помещался в термостатируемую камеру при температуре 278,15 К. Время перехода воды и водных растворов в гидрат определены по кинетике их образования.

Изучалась текстура гидратов в зависимости от химического состава растворов, для чего проводились несколько параллельных экспериментов по синтезу газогидратов. Получение

кинетических параметров процесса диссоциации гидратов и измерение объема газа, заключенного в гидрат, проводились при их разложении. Для этого давление в камере понижалось до атмосферного, затем камера помещалась в термостат при $T = 298,15$ К. При помощи газосчетчика измерялся объем газа, выделяющегося при диссоциации гидрата, с течением времени и проводился отбор газа для исследования компонентного состава.

Для визуального исследования текстуры гидратов камеры вскрывались без разложения гидратов.

Значения гидратного числа n , молекулярной массы и плотности гидратов найдены по известным формулам [Газовые гидраты..., 1992; Механика образования..., 1976; Газовые гидраты, 1980]. Константы Лэнгмюр рассчитаны на основании уравнения Нагата-Кобаяши [Nagata, Kobayashi, 1966]:

$$C_{ij} = 10^{-5} \exp(A_{ij} - B_{ij}T)$$

Расчет теплоты образования (разложения) гидратов проведен по уравнению Клапейрона-Клаузиуса, правомерность использования которого показана А.Г. Гройсманом [Гройсман, 1985]. Изменение мольной энтальпии при гидратообразовании находили по формуле:

$$\Delta H = -ZR \frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = -ZR \operatorname{tg} \alpha,$$

где Z – коэффициент несовершенства газа, зависящий от давления и температуры, отнесенных к соответствующим критическим значениям, и определяемый по уравнению Латонова-Гуревича [Латонов, Гуревич, 1969].

$$Z = \left(0,17376 \ln \frac{T}{T_c} + 0,73 \right)^{\frac{P}{P_c}} + 0,1 \frac{P}{P_c},$$

где R – универсальная газовая постоянная; α – угол наклона равновесной кривой, построенной в координатах $\ln P$ и $1/T$.

Константы скоростей диссоциации гидратов найдены на основании зависимости степени разложения гидратов α от времени τ [Нестеров, 2006].

Полученные экспериментальные результаты и расчетные величины сведены в табл. 2.

Процесс гидратообразования в воде и растворах солей представлен на рис. 2. Начальное быстрое падение давления в камерах происходит за счет охлаждения газа до температуры эксперимента. Примерно с 4 часов после начала эксперимента появляются кристаллы гидратов. Основное накопление гидратов во всех камерах наблюдается с 20 часов после начала эксперимента. Установлено, что при одинаковых начальных условиях гидратообразования и составе исходного природного газа, достижение равновесного

состояния быстрее происходит в растворах солей. Падение давления минимально при гидратообразовании в растворе хлорида кальция, максимально в воде. При образовании гидратов в соответствии с изменением давления ΔP изменяется объем газа в гидратах (см. табл. 2). Максимальный объем газа связывается в гидрат при его образовании в чистой воде, а минимальный – в растворе хлорида кальция.

Таблица 2

Физико-химические свойства гидратов, полученных в разных жидких фазах

Показатели	Жидкая фаза		
	Дистиллированная вода	Раствор хлорида натрия	Раствор хлорида кальция
Минерализация, г/л	0	51,77	52,01
Объем жидкой фазы, взятой для гидратообразования, л	0,1	0,1	0,1
ΔP , МПа	4,14	4,11	3,29
Объем газа в гидрате, л	14,3	11,7	6,8
Состав газа в гидратной фазе, % мол.			
СН ₄	78,46	76,84	71,11
С ₂ Н ₆	13,79	15,26	15,185
С ₃ Н ₈	6,195	7,01	11,415
<i>i</i> -С ₄ Н ₁₀	0,375	0,53	1,0
<i>n</i> -С ₄ Н ₁₀	0,245	0,21	0,205
N ₂	0,845	0,159	1,05
СО ₂	0,09	0	0,035
Средняя молярная масса газа в гидратной фазе, г/моль	20,05	20,43	21,96
Относительная плотность газа-гидратообразователя	0,691	0,704	0,757
Высшая теплота сгорания газа-гидратообразователя, МДж/м ³	44,71	45,97	48,52
Низшая теплота сгорания газа-гидратообразователя, МДж/м ³	40,53	41,70	44,10
Гидратное число <i>n</i>	6,872	6,873	6,934
Молекулярная масса гидрата, кг/моль	18,254	18,299	18,486
Плотность гидрата, кг/м ³	920,937	923,262	932,645
Текстура	нитевидная	гранулярная	слоистая
Молярная теплота разложения гидрата ΔH , кДж/моль	86,947	91,113	90,111
Константа диссоциации, мин ⁻¹	0,1353	0,2282	0,2234

Исследование состава газа в гидратах показало зависимость перераспределения компонентов природного газа от состава модельной пластовой воды. Исходный сухой природный газ при гидратообразовании превращается (переходит) в жирный газ (по классификации Высоцкого [Природный газ..., 2006]), так как суммарное содержание тяжелых углеводородов С₂-С₄ во всех образцах гидратов больше 20%. Содержание метана уменьшается при образовании гидратов в воде, в растворах NaCl и CaCl₂, соответственно.

Если содержание этана и *n*-бутана в гидратах изменяется незначительно, то содержание пропана и *i*-бутана возрастает. В связи с концентрированием в гидратах тяжелых компонентов природного газа увеличиваются средние молярные массы, относительные плотности и теплоты сгорания газов-гидратообразователей.

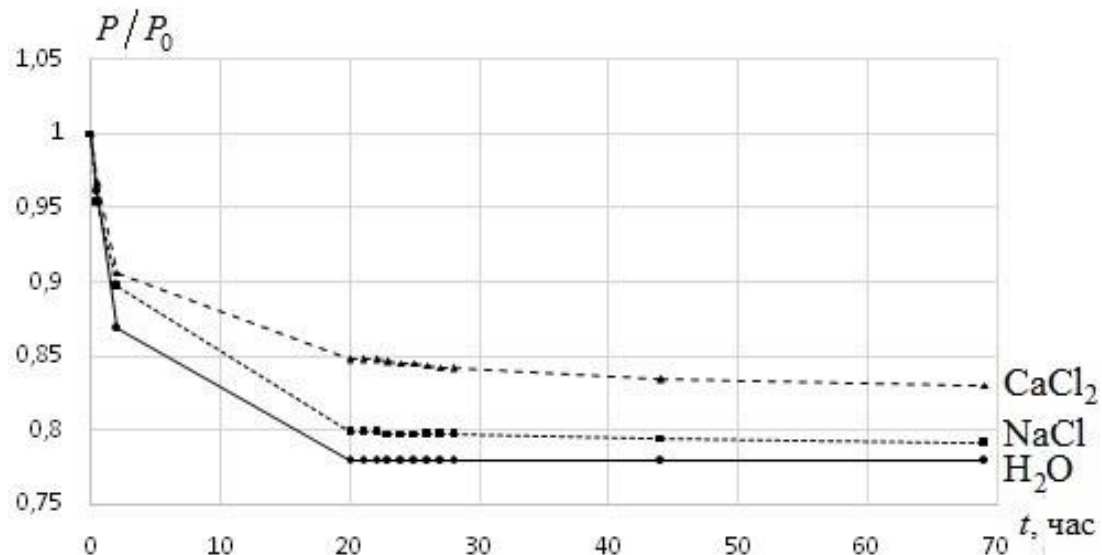


Рис. 2. Кривые газопоглощения при образовании гидратов в воде и растворах солей, нормированные на начальное давление гидратообразования

Расчеты гидратного числа, молярных масс и плотностей гидратов выявили их увеличение с возрастанием средней молярной массы газов-гидратообразователей.

При вскрытии камер без разложения гидратов обнаружено, что весь объем жидкой фазы связан в твердую. При одинаковом составе исходного природного газа текстура гидратов зависит от химической природы соли в растворе. Если из воды образуются нитевидные гидраты, то текстура гидратов, полученных из растворов, принимает форму кристаллов соответствующей соли. В растворах хлорида натрия образуются гранулярные гидраты, состоящие из частиц одинакового размера, так как хлорид натрия имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решётку. Хлорид кальция представляет собой ромбические кристаллы, поэтому из растворов хлорида кальция образуются слоистые гидраты.

С учетом уменьшения объема газа в гидратах и связыванием всего объема жидкой фазы в твердую можно предположить, что часть полостей в гидратах заполняется молекулами солей или они достраивают кристаллическую решетку гидратов.

Теплоты разложения гидратов, полученных в водных растворах солей, практически сопоставимы, но они выше, чем теплота разложения гидрата, полученного в чистой воде. Частичное заполнение молекулами солей полостей гидратов приводит к повышению их

теплоты разложения, так как необходима дополнительная энергия для разрушения кристаллической решетки солей.

Кинетические эксперименты по разложению гидратов на газовую и жидкую фазы показали, что константы скоростей диссоциации гидратов также зависят от текстуры гидратов. Рыхлые нитевидные гидраты, содержащие большой объем газа, разлагаются медленнее гидратов, полученных в растворах солей. Однако константы скоростей разложения гидратов гранулярной и слоистой текстуры сопоставимы.

Выводы

Исследована зависимость свойств гидратов природного газа от состава жидкой фазы, в которых они образуются. Установлено, что содержание растворенных в воде солей не только способствует быстрому достижению равновесного состояния при образовании гидратов, но и их более быстрому разложению. В зависимости от вида преобладающего катиона в растворе изменяется текстура синтезированных гидратов.

В растворе хлорида кальция гидратообразование способствует получению более жирного газа с высокой теплотой сгорания, несмотря на небольшой объем связанного газа. Таким образом, химический состав растворов солей, имитирующих пластовые воды хлоридно-кальциевого типа, влияет на физико-химические свойства гидратов природного газа.

Литература

Булейко В.М., Вовчук Г.А., Григорьев Б.А., Истомин В.А. Фазовое поведение углеводородных систем в водонасыщенном песчаном коллекторе при условиях гидратообразования // Вести газовой науки: Проблемы разработки газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – №4(20). – С. 156–163.

Воды нефтяных и газовых месторождений СССР: Справочник / Под ред. Л.М. Зорькина. – М.: Недра, 1989. – 382 с.

Газовые гидраты / С.Ш. Бык, Ю.Ф. Макогон, В.И. Фомина. – М.: Недра, 1980. – 296 с.

Газовые гидраты в природных условиях / В.А. Истомин, В.С. Якушев. – М.: Недра, 1992. – 236 с.

Геолого-экономические аспекты развития нефтегазового комплекса Республики Саха (Якутия) / А.Ф. Сафронов, Т.А. Сафронов. – Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2008. – 184 с.

ГОСТ 22667-82. Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе. – Москва: Изд-во стандартов, 1982. – 4 с.

Гройсман А.Г. Теплофизические свойства газовых гидратов. – Новосибирск: Наука, 1985. – 95 с.

Истомин В.А., Федулов Д.М. Термодинамика призабойной зоны пласта с учетом минерализации остаточной воды в коллекторе и возможности гидратообразования // Вести газовой науки: Проблемы эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – №4(15). – С. 6–14.

Калачева Л.П., Федорова А.Ф. Исследование свойств гидратов природного газа, полученных из растворов, имитирующих пластовые воды // Нефтегазохимия. - 2016. – №4. – С. 56–58.

Латонов В.В., Гуревич Г.Р. Расчет коэффициента сжимаемости природных газов // Газовая промышленность. - 1969. – №2. – С. 7–9.

Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. – М.: Недра, 1974. – 208 с.

Механика образования гидратов в газовых потоках / Э.А. Бондарев, Г.Д. Бабе, А.Г. Гройсман, М.А. Каниболотский. – Новосибирск: Наука, 1976. – 158 с.

Нестеров А.Н. Кинетика и механизм гидратообразования газов в присутствии поверхностно-активных веществ: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Нестеров Анатолий Николаевич. – Тюмень, 2006. – 280 с.

Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа // В.А. Истомин, В.Г. Квон. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2004. – 509 с.

Природный газ. Метан: справ. / С.Ю. Пирогов, Л.А. Акулов, М.В. Ведерников, Н.Г. Кириллов, И.В. Наумчик, И.В. Соколова, А.П. Софьин – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 848 с.

Якуцени В.П. Газогидраты – нетрадиционное газовое сырье, их образование, свойства, распространение и геологические ресурсы // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2013. – Т. 8. - №4. – http://www.ngtp.ru/rub/9/50_2013.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/50_2013

Якушев В.С. Природный газ и газовые гидраты в криолитозоне. – М.: ВНИИГАЗ, 2009. – 192 с.

de Roo P., Peters C.J., Lichtenthaler E.N., Diepen G.A.M. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solution of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure // AIChE Journal, 1983. – V. 29, №4. – Pp. 651–657.

Mimachi H., Takeya S., Gotoh Y., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Murayama T. Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions // Fluid Phase Equilibria, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.029>

Nagata I. Calculation of dissociation pressure of gas hydrates, using the Kihara model / I. Nagata, R. Kobayashi // Ind. End. Chem. Fundamentals, 1966. – V. 5, №3. – P. 344–348.

Sato H., Tsuji T., Nakamura T., Uesugi K., Kinoshita T., Takahashi M., Mimachi H., Iwasaki T., Ohgaki K. Preservation of methane hydrates prepared from dilute electrolyte solutions // International Journal of Chemical Engineering, 2009. – V. 2009. – Article ID 843274. – 5 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2009/843274>

Sloan E.D., Koh C.A. Clathrate hydrates of natural gases // Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press, 2008. – 720 p.

Kalacheva L.P., Rozhin I.I.

Institute of oil and gas problems, SB RAS, Yakutsk, Russia, lpko@mail.ru, i_rozhin@mail.ru

THE INFLUENCE OF THE CHLORIDE-CALCIUM-TYPE WATER COMPOSITION ON THE PROPERTIES OF NATURAL GAS HYDRATES

The properties of natural gas hydrates obtained from mineralized solutions of chloride-calcium type of different composition were investigated. It is established that, depending on the type of prevailing cation in the solution, the thermodynamic conditions of hydrate formation, the gas content of hydrates, their texture, the component composition of the gas in the solid phase are changed. During hydrate formation, a dry natural gas is converted to a fatty gas with a higher calorific value. The study of dissociation processes of hydrates showed an increase of the decomposition rate of hydrates obtained in electrolytes solutions.

Keywords: natural gas hydrates, mineralization of stratum waters, hydrate formation, gas content of hydrates, component composition of gas-hydrate-forming agent, hydrate texture, kinetics of hydrate decomposition.

References

Buleyko V.M., Vovchuk G.A., Grigor'ev B.A., Istomin V.A. *Fazovoe povedenie uglevodorodnykh sistem v vodonasyshchennom peschanom kollektore pri usloviyakh gidratoobrazovaniya* [Phase behavior of hydrocarbon systems in a water-saturated sand reservoir under conditions of hydrate formation] *Vesti gazovoy nauki: Problemy razrabotki gazovykh, gazokondensatnykh i neftegazokondensatnykh mestorozhdeniy*. Moscow, Gazprom VNIIGAZ, 2014, no. 4(20), p. 156–163.

de Roo P., Peters C.J., Lichtenthaler E.N., Diepen G.A.M. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solution of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure. *AIChE Journal*, 1983, vol. 29, no. 4, p. 651–657.

Gazovye gidraty [Gas hydrates]. S.Sh. Byk, Yu.F. Makogon, V.I. Fomina. Moscow, Nedra, 1980, 296 p.

Gazovye gidraty v prirodnykh usloviyakh [Gas hydrates in natural conditions]. V.A. Istomin, V.S. Yakushev. Moscow, Nedra, 1992, 236 p.

Geologo-ekonomicheskie aspekty razvitiya neftegazovogo kompleksa Respubliki Sakha (Yakutiya) [Geological and economic aspects of development of the oil and gas complex of the Republic of Sakha (Yakutia)] A.F. Safronov, T.A. Safronov. Yakutsk, Izd-vo YaNTs SO RAN, 2008, 184 p.

GOST 22667-82. *Gazy goryuchie prirodnye. Raschetnyy metod opredeleniya teploty sgoraniya, otноситel'noy plotnosti i chisla Vobbe* [Gases combustible natural. The calculation method for determining the heat of combustion, the relative density and the Wobbe number]. Moscow, Izd-vo standartov, 1982, 4 p.

Groysman A.G. *Teplofizicheskie svoystva gazovykh gidratov* [Thermophysical properties of gas hydrates]. Novosibirsk, Nauka, 1985, 95 p.

Istomin V.A., Fedulov D.M. *Termodinamika prizaboynoy zony plasta s uchetom mineralizatsii ostatochnoy vody v kollektore i vozmozhnosti gidratoobrazovaniya* [Thermodynamics of bottomhole formation zone taking into account mineralization of residual water in reservoir and possibility of hydrate formation]. *Vesti gazovoy nauki: Problemy ekspluatatsii gazovykh, gazokondensatnykh i neftegazokondensatnykh mestorozhdeniy*. Moscow, Gazprom VNIIGAZ, 2013, no. 4(15), p. 6–14.

Kalacheva L.P., Fedorova A.F. *Issledovanie svoystv gidratov prirodnogo gaza, poluchennykh iz rastvorov, imitiruyushchikh plastovye vody* [Investigation of properties of natural gas hydrates obtained from solutions simulating formation water]. *Neftgazokhimiya*, 2016, no. 4, p. 56–58.

Latonov V.V., Gurevich G.R. *Raschet koeffitsienta szhimaemosti prirodnykh gazov* [Calculation of the compressibility factor of natural gases]. *Gazovaya promyshlennost'*, 1969, no. 2, p. 7–9.

Makogon Yu.F. *Gidraty prirodnykh gazov* [Hydrates of natural gases]. Moscow, Nedra, 1974, 208 p.

Mekhanika obrazovaniya gidratov v gazovykh potokakh [Mechanics of hydrate formation in gas streams]. E.A. Bondarev, G.D. Babe, A.G. Groysman, M.A. Kanibolotskiy. Novosibirsk, Nauka, 1976, 158 p.

Mimachi H., Takeya S., Gotoh Y., Yoneyama A., Hyodo K., Takeda T., Murayama T. Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.029>

Nagata I., Kobayashi R. Calculation of dissociation pressure of gas hydrates, using the Kihara model. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1966, vol. 5, no. 3, p. 344–348.

Nesterov A.N. *Kinetika i mekhanizm gidratoobrazovaniya gazov v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Kinetics and mechanism of hydrate formation of gases in the presence of surfactants]. *Dissertatsiya ... dokt. khim. nauk: 02.00.04 / Nesterov Anatoliy Nikolaevich. Tyumen'*, 2006. – 280 p.

Preduprezhdenie i likvidatsiya gazovykh gidratov v sistemakh dobychi gaza [Prevention and elimination of gas hydrates in gas production systems]. V.A. Istomin, V.G. Kvon. Moscow, OOO «IRTs Gazprom», 2004, 509 p.

Prirodnyy gaz. Metan: spravochnik [Natural gas. Methane]. S.Yu. Pirogov, L.A. Akulov, M.V. Vedernikov, N.G. Kirillov, I.V. Naumchik, I.V. Sokolova, A.P. Sof'in. St Petersburg, NPO «Professional», 2006, 848 p.

Sato H., Tsuji T., Nakamura T., Uesugi K., Kinoshita T., Takahashi M., Mimachi H., Iwasaki T., Ohgaki K. Preservation of methane hydrates prepared from dilute electrolyte solutions. *International Journal of Chemical Engineering*, 2009, vol. 2009, Article ID 843274, 5 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2009/843274>

Sloan E.D., Koh C.A. *Clathrate hydrates of natural gases*. Boca Raton: Taylor&Francis Group/CRC Press, 2008, 720 p.

Vody neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy SSSR: Spravochnik [Waters of oil and gas fields of the USSR]. Pod red. L.M. Zor'kina. Moscow, Nedra, 1989, 382 p.

Yakushev V.S. *Prirodnyy gaz i gazovye gidraty v kriolitozone* [Natural gas and gas hydrates in the permafrost zone]. Moscow, VNIIGAZ, 2009, 192 p.

Yakutseni V.P. *Gazogidraty – netraditsionnoe gazovoe syr'e, ikh obrazovanie, svoystva, rasprostranenie i geologicheskie resursy* [Gas hydrates - unconventional gas sources, their formation, properties, distribution and geological resources]. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika*, 2013, vol. 8, no. 4, available at: http://www.ngtp.ru/rub/9/50_2013.pdf. DOI: https://doi.org/10.17353/2070-5379/50_2013